

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 22. Februar 1896.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 16.)

No. 5. Jahrgang XX.

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.

Der sogenannte Liebig'sche Kühler.

Von G. W. A. Kahlbaum.

Der sog. Liebig'sche Kühler ist gar nicht von Liebig, sondern bereits 30 Jahre vor des Letzteren Geburt von Christian Ehrenfried Weigel erfunden und in seiner am 25. März 1771 vertheidigten Göttinger Dissertation „Observationes chemical et mineralogical“ abgebildet und beschrieben worden. Liebig hat sich keineswegs das Erfinderrecht angemasst, sondern beschreibt in seinem „Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf die Pharmacie“ (1843) den Weigel'schen Apparat, wobei es heisst: „Der Götting'sche Apparat bietet ebenfalls manche Vortheile.“ Liebig nennt den Apparat den Götting'schen, weil Prof. J. F. A. Götting in Jena in seinem Almanach für Scheidekünstler und Apotheker (1794) den Apparat abbildet und beschreibt. Aber auch Götting hat sich nicht eines Plagiats schuldig gemacht, denn er sagt bei der Beschreibung: „Ich hatte sehr oft Gelegenheit, verschiedene Arbeitshäuser der Pharmaceutiker zu besuchen und fand mit Bewunderung, dass man von der so bequemen und nützlichen Kühlanstalt des Herrn Prof. Weigel noch gar keinen Gebrauch macht.“ Weigel's Arbeiten sind 1779 in Königsberg in deutscher Uebersetzung erschienen; auch in dieser Ausgabe ist der Kühler abgebildet und beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 69.)

Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

Von P. Walden.

Verf. ist auf Grund seiner Versuche zu folgendem Kreislauf gelangt: Aus der Linksäpfelsäure wird mittelst PCl_5 eine Chlorbernsteinsäure gewonnen, die rechtsdrehend ist; wird in dieser Rechtssäure das Chlor durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht eine ebenfalls rechtsdrehende Aepfelsäure, welche den optischen Antipoden zu dem Ausgangsmaterial darstellt. Behandelt man diese Rechtsäpfelsäure wieder mit Phosphorchlorid, so resultirt eine Linkschlorbernsteinsäure, die der optische Antipode der ersterwähnten Säure ist. Diese Linkshalogenbernsteinsäure liefert beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl eine linksdrehende Aepfelsäure, d. h. verwandelt sich zurück in das ursprünglich angewendete Material. Dieser Kreislauf liefert eine Methode für die directe Umwandlung (ohne vorausgegangene Racemisirung) des einen optischen Isomeren in seinen Antipoden, wenn das active asymmetrische Kohlenstoffatom direct mit einer Amido- oder Hydroxylgruppe oder mit Halogen verbunden ist; das umwandelnde Agens hierbei ist Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 133.)

Ueber die neue Darstellungsweise der Löslichkeitscurven von Salzen nach dem Vorschlage von Etard. Von E. Lenoble. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 54.)

Ueber die Bestimmung der Lichtstärke. Von W. J. Diddin. (Journ. Soc. of Arts 1896. 44, 223.)

3. Organische Chemie.

Ueber Thioglyoxylsäure.

Von H. Brunel.

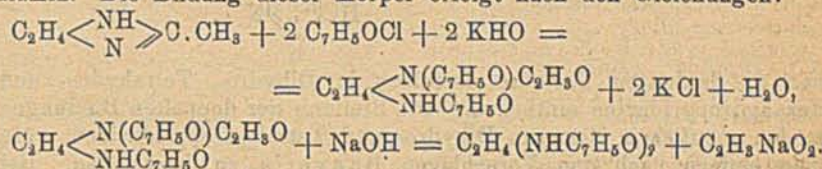
Zur Darstellung der Thioglyoxylsäure giesst man in eine erwärmte Lösung von Natriumcarbonat (145 g krystallisirte Soda, 50 g Wasser) 180 g Dichloressigsäure, setzt eine wässrige Lösung von 250 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) hinzu und lässt das Gemisch einen Tag stehen. Hierauf behandelt man die Lösung mit 110 g Schwefelsäure und schüttelt dann mit Aether aus. Nach dem Verdampfen des letzteren im Vacuum erhält man die rohe Säure in Form einer zähen, braunen Masse; dieselbe lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Der Verf. stellte das Bleisalz der Säure dar, dessen Analyse zu der Formel $(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ führte, ferner ihren Aethylester und prüfte ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd, durch welches die Säure in Glyoxylsäure übergeführt wird. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 134.)

Ueber Lysidin.

Von A. Ladenburg.

Wird Lysidin in verdünnter wässriger Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid unter Zusatz von Kaliumcarbonat geschüttelt, bis der

Geruch des Chlorids ganz verschwunden ist, so scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei $113-114^\circ$ und ist Acetdibenzoyläthylendiamin. Schüttelt man diese Verbindung einige Zeit mit Natronlauge, so geht sie in das in Alkohol schwer lösliche, bei 244° schmelzende Dibenzoyläthylendiamin über. Wenn man Lysidin direct mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, so erhält man meist Dibenzoyläthylendiamin oder ein Gemenge desselben mit Acetdibenzoyläthylendiamin. Die Bildung dieser Körper erfolgt nach den Gleichungen:



Zum Nachweis des Lysidins schüttelt man zweckmässig längere Zeit mit einem grösseren Ueberschusse an Natronlauge, um direct Dibenzoyläthylendiamin zu erhalten. Es gelingt so, noch in Lösungen, die 0,1 Proc. der Base enthalten, durch die Abscheidung der schwer löslichen Benzoylverbindung das Lysidin zu erkennen.

Zum Nachweis von Lysidin im Harn dampft man letzteren auf ein kleines Volum ein, versetzt mit starker Natronlauge und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen des Chloroformauszuges mit Kaliumcarbonat dampft man das Lösungsmittel ab, wobei etwa vorhandenes Lysidin meist krystallisirt zurückbleibt und durch das Dibenzoyläthylendiamin leicht charakterisirt werden kann. Noch in 0,1-proc. Lösung dürfte der Nachweis gelingen.

Bei der trockenen Destillation von salzsaurem Lysidin entsteht neben grossen Mengen von Chlorammonium und freiem Ammoniak Acetonitril. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3068.)

Darstellung von

Baryum- und Calciumferrocyanid mittelst organischer Basen.

Von P. H. Walker.

Die nach den üblichen Methoden mittelst Ferrocyankaliums dargestellten Ferrocyanide des Calciums und Baryums enthalten meist Kalium. Um diese Verbindungen rein zu erhalten, stellte der Verf. verschiedene Versuche an. Er stellte zunächst ferrocyanwasserstoffsaures Strychnin dar, zerlegte dieses mittelst Ammoniaks und behandelte das so gebildete Ammoniumferrocyanid mit Baryumhydroxyd. Das Product enthielt etwas Baryumcarbonat, wurde aber in schönen Krystallen gewonnen. Die Anwendung von ferrocyanwasserstoffsaurem Chinolin erschien wenig geeignet zur Darstellung des Baryum- und Calciumferrocyanids, hingegen erzielte der Verf. günstige Resultate, indem er von ferrocyanwasserstoffsaurem Dimethylanilin ausging. Der Verlauf der Reaction soll z. B. durch folgende Gleichungen erläutert werden:

$$\begin{aligned} 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{HCl} = \\ = 4 \text{KCl} + [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{Ba}(\text{OH})_2 = \\ = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6. \end{aligned}$$

Untersuchungen über die Zersetzung aromatischer Oxysäuren.

Von P. Cazeneuve.


Auf Grund seiner Untersuchungen stellt Verf. folgende Regeln auf: Die Unbeständigkeit der im Benzolkern befindlichen Carboxylgruppe wächst mit der Anzahl der in das Molecül eintretenden Hydroxylgruppen; in gleicher Weise wird die Beständigkeit der Carboxylgruppe vermindert in dem Maasse, wie Halogenatome und andere Substituenten in den Ring eintreten. Die *o*-Oxysäuren geben leichter Kohlensäureanhydrid ab als die *p*-Oxysäuren, und aus letzteren lässt sich leichter Kohlensäureanhydrid abspalten als aus *m*-Oxysäuren, die eine grosse Beständigkeit besitzen. Die Aetherificirungen des Carboxyls, die Anilidverbindung, sowie die Aetherificirung der Hydroxylgruppen machen das Molecül beständiger. Die Oxysäuren geben leichter Kohlensäureanhydrid ab beim Erhitzen mit aromatischen oder anderen Aminen, als wenn sie mit Wasser erhitzt werden. Hingegen machen Aetzalkalien das Molecül beständig. Aus dem Verhalten der Oxysäuren gegen Anilin lässt sich ein Schluss auf die Stellung der Carboxylgruppe zur Hydroxylgruppe

ziehen: die *m*-Oxysäuren werden bis zu 240° C. durch Anilin nicht verändert. Die einzelnen Sätze werden durch experimentelle Untersuchungen erläutert. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Ser. 15—16, 72.) γ

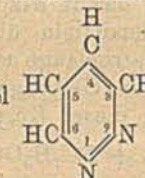
Ueber die Einwirkung von Hydrazin und von Phenylhydrazin auf 1,4-Diketone.

Von A. Smith.

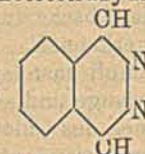
Der Verf. erbringt durch Untersuchung der Producte, welche aus Desylacetophenon und engverwandten Körpern durch die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin entstehen, Beweise für die Ansicht, dass die 1,4-Diketone mit den Hydrazinen unter Hydrazidbildung reagiren. Gleichzeitig macht er einige Vorschläge bezüglich der Nomenclatur von

Derivaten des Ringes , da es an einer streng systematisch

durchgeführten Benennung solcher Derivate fehlt. Nennt man nach

Täuber die Substanz von der Formel  Pyridazin, so kann

man die hydrirten Derivate derselben in Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydropyridazine einteilen. Die Stellung der doppelten Bindungen in den möglichen isomeren Dihydro- und Tetrahydropyridazinen wäre dann einfach nach den Vorschlägen Baeyer's zu bezeichnen. Bei den CO-haltigen Pyridazinen, welche aus 1,4-Ketosäuren entstehen, wäre die Constitution am klarsten auszudrücken durch die Namen Ketodihydro-, Ketotetrahydro- und Keto-hexahydropyridazin. Bei den

Benzolderivaten  würde das einfachste — wie üblich —

Phtalazin zu benennen sein. Die anderen abgeleiteten Substanzen wären dann Dihydrophtalazine bezw. Ketodihydrophtalazine etc. (Lieb. Ann. Chem. 1896. 289, 310.) β

Notiz zur Constitution der Phenolphthalein-Alkalisalze.

Von A. Bistrzycki und K. Nencki.

Es ist noch unentschieden, ob die Alkalisalze des Phenolphthaleins

die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_6H_4OK)_2 \\ O \\ CO \end{array} \right\rangle$ oder $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C_6O_4 \\ C=C_6H_4=O \\ COOK \end{array} \right\rangle$ besitzen.

Die Verf. suchten durch Benzoyliren des Phenolphthaleins bei Gegenwart von überschüssigem Alkali eine Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, indem zu erwarten stand, dass eine nach der ersten Formel constituirte Verbindung ein in verdünnten wässrigen Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat, ein nach der zweiten Formel gebauter Körper aber ein alkalilösliches Monobenzoylderivat liefern würde. Der Versuch führte zu dem bei 169° schmelzenden Dibenzoylphenolphthalein

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_6H_4O.COC_6H_5)_2 \\ O \\ CO \end{array} \right\rangle$, wonach also das Phenolphthalein auch in der

alkalischen Lösung im Sinne der ersten Formel reagirt. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 131.) w

Ueber einige Ketone, welche sich vom Naphtalin ableiten.

Von L. Rousset.

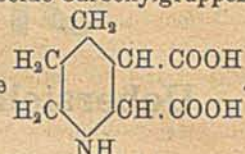
Der Verf. hat die Friedel-Crafts'sche Methode benutzt zur Darstellung einiger Reihen von Ketonen der Naphtalinreihe, welche bisher nur schwierig zugänglich waren. Zur Gewinnung der Ketone wurde 1 Mol. des Naphtalins in Schwefelkohlenstofflösung zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von 133 g Aluminiumchlorid in kleinen Mengen mit 1 Mol. des Säurechlorids versetzt. Es wurden dargestellt und näher untersucht: Methylnaphtyl-, Aethylnaphtyl-, Propylnaphtyl-, Isopropylnaphtyl-, Isobutylnaphtyl- und Phenylnaphtylketon. Die Trennung der isomeren Verbindungen geschah mittelst Pikrinsäure. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Sér. 15—16, 58.) γ

Ueber die Reduction der Chinolinsäure.

Von E. Besthorn.

Bei der Reduction der Chinolinsäure in amylnalkoholischer Lösung entsteht unter Kohlensäureabspaltung Hexahydrinicotinsäure, und zwar verläuft die Reaction in zwei Phasen: Zuerst wird aus der Chinolinsäure in Folge der hohen Reactionstemperatur die α -ständige Carboxylgruppe vom Pyridinkern losgelöst, und die so gebildete Nicotinsäure wird dann durch das Reducionsmittel zur Nipecotinsäure Ladenburg's

reducirt. Ganz anders verläuft die Reduction der Chinolinsäure, wenn man sie in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium vornimmt. Da die Reactionstemperatur eine niedrigere ist, so bleiben beide Carboxylgruppen

intact, und es resultirt die hexahydrirte Chinolinsäure 

Es entstehen zwei geometrisch isomere Säuren, welche sich vermittelt ihrer Nitrosoverbindungen trennen lassen, von denen die eine in Wasser schwer löslich ist und auskrystallisirt, während die andere in Lösung bleibt. Von den aus den Nitrosoverbindungen regenerirten Säuren schmilzt die eine bei 253° und ist in Wasser schwerer löslich als die andere, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Kocht man die Säure vom niedrigeren Schmelzpunkte mit Natriumamylat und Amylnalkohol am Rückflusskühler, so wird sie quantitativ in die bei 253° schmelzende Säure übergeführt, wonach letztere die beständigere Form ist. Die Hexahydrochinolinsäure ist eine einbasische Säure; wird aber in die Gruppe NH die negative Gruppe NO eingeführt, so erhält man die zwei-basische Nitrososäure. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3151.) w

Ueber den Aufbau eines isomeren Narcotins.

Von C. Liebermann.

Verf. hat durch Condensation von Opiansäure $C_6H_2(OCH_3)_2 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ O \\ CH.OH \end{array} \right\rangle$

und Hydrocotarnin $C_{12}H_{16}NO_3$ mittelst Schwefelsäure eine dem Narcotin isomere Base $C_{22}H_{28}NO_7$ erhalten, welche er Isonarcotin nennt. Dieselbe bildet weisse Nadeln oder Prismen und färbt concentrirte Schwefelsäure, selbst wenn sie letzterer nur in den geringsten Stäubchen zugesetzt wird, prächtig carminroth, während Narcotin sich in Schwefelsäure mit schwach citronengelber Farbe löst. Man kann die Rothfärbung benutzen, um kleine Menge Hydrocotarnin zu identificiren, indem man die fragliche Probe mit Opiansäure gemischt in Schwefelsäure oder direct in opiansäurehaltige conc. Schwefelsäure einträgt. Cotarnin lässt sich ebenso, nachdem man die Probe mit Zink und Salzsäure zur Hydroverbindung reducirt hat, nachweisen, selbstverständlich auch umgekehrt Opiansäure. Das Isonarcotin schmilzt unzersetzt bei 194°, löst sich in siedendem Alkohol und Benzol, nicht in Ammoniak, Alkalien oder Alkalicarbonaten und wird bei längerem Kochen mit Barytwasser in das Baryumsalz der Isonarcotinsäure $C_6H_2(OCH_3)_2 \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3 \end{array} \right\rangle$ übergeführt. In verdünnter Schwefelsäure u. Salzsäure ist Isonarcotin leicht löslich. Das salzsaure Salz hat die Formel $C_{22}H_{28}NO_7.HCl + 2H_2O$. — Mit dem im Opium vorkommenden Isomeren des Narcotins, dem Geoscopin, ist das Isonarcotin nicht identisch. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 183.) w

Einwirkung von Alkalien auf Kohlenhydrate. Wechselseitige Umsetzung von Glucose, Fructose und Mannose in einander. Von C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ehenstein. Bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt¹⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3078.)

Ueber die Ammoniakderivate der Kohlenhydrate. Von C. A. Lobry de Bruyn. Auch über diese Arbeit wurde bereits berichtet²⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3082.)

Ueber 1,2-Dioxy-3-naphtoessäure. Von R. Möhlau und F. Krübel. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3089.)

Ueber 2,3-Amidonaphtoessäure. Von R. Möhlau. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3096.)

Zur Constitutionsfrage der 2,3-Oxynaphtoessäure und ihrer Derivate. Von R. Möhlau. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3100.)

Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten. Von Th. Zincke. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3121.)

Synthese des Caffeins. Von E. Fischer und L. Ach. Bereits in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilt.³⁾ (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3135.)

Ueber einige Dicarbonsäuren von Piperidinbasen. Von W. Koenigs. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3143.)

Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. Von C. Paal und H. Jänicke. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3160.)

Ueber den hindernden Einfluss orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime. Von Fr. Baum. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3207.)

Ueber die Gesetzmässigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonensäuren. Von F. Muhr. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3215.)

Ueber Thiodiazoverbindungen. Von A. Hantzsch und H. Freese. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3237.)

Zur Kenntniss der Phtaleine. Von J. Herzig und H. Meyer. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3258.)

Ueber die Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide. Von E. E. Slosson. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 3265.)

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 403, 404.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 211, 390.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 126.

4. Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung der Thonerde in Phosphaten.

Von Henri Lasne.

Zur Bestimmung der Thonerde in Phosphaten giebt der Verf. folgendes Verfahren an: Man scheidet aus einer gewogenen Menge des Phosphates in üblicher Weise die Kieselsäure aus, indem man dasselbe mit Salzsäure oder Königswasser behandelt und den Verdampfungsrückstand mehrere Male mit Wasser durchfeuchtet. Man filtrirt dann ab und benutzt einen aliquoten Theil des Filtrats (etwa 1,25 g des Phosphats entsprechend) zur Analyse. Ferner löst man 5 g kieselensäure- und aluminiumfreies Aetznatron in 10 ccm Wasser in einer Nickelschale und setzt der Lauge eine genügende Menge (1 g) Natriumphosphat zu. Diese Lauge gießt man in dünnem Strahle unter Umrühren mit einem Metallspatel in die zu analysirende Flüssigkeit und erhitzt dann das Gemisch eine halbe Stunde lang auf dem Sandbade, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Nach dem Abkühlen bringt man das Ganze in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, füllt zur Marke auf (um dem Niederschlag Rechnung zu tragen, kann man 0,5 ccm Wasser mehr zusetzen) und schüttelt kräftig um. Man filtrirt dann 200 ccm, entsprechend 1 g Phosphat, ab, fügt Salzsäure hinzu, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, mischt die Lösung mit 25 ccm einer Chlorammoniumlösung, welche 125 g im Liter enthält, und sättigt dann mit Ammoniak, bis ein bleibender Niederschlag entstanden ist. Man erhitzt hierauf bis annähernd zum Kochen und fügt vorsichtig verdünntes Ammoniak hinzu, bis das Gemisch nur schwach danach riecht. Nach 5 Minuten langem Kochen wird heiss filtrirt und der Niederschlag nach dem Abtropfen nur einmal abgewaschen. Den Niederschlag löst man nun in 20—25 ccm Salzsäure und erwärmt auf ca. 100°. Diese Lösung vereinigt man mit dem Filtrat, welches man beim Auswaschen des Niederschlages vorher erhalten hatte und vermischt diese Flüssigkeit mit 3,5 ccm einer 10 proc. Ammoniumphosphatlösung. Letztere muss ca. 53,4 g Phosphorsäure im Liter enthalten. Man neutralisirt dann mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag vorsichtig in wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure, fügt 1,5 g Ammoniumbiosulfat (10 ccm einer Lösung, welche 150 g im Liter enthält) hinzu, füllt auf 250 ccm auf, kocht eine halbe Stunde lang unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, setzt dann 4—5 Tropfen einer gesättigten Ammoniumacetatlösung hinzu und kocht abermals 5 Minuten. Hierauf lässt man den Niederschlag absetzen, filtrirt heiss, wäscht den Niederschlag 7—8 Mal mit kochendem Wasser aus, trocknet ihn dann, verascht das Filter und bringt das so gewonnene Aluminiumphosphat zur Wägung. Durch Multiplication des Gewichtes des letzteren mit 0,418 erhält man die in der untersuchten Probe (hier 1 g) enthaltene Gewichtsmenge Aluminiumoxyd. (Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Ser. 15 16, 146.)

Quantitative Bestimmung von Mangan und Zinn durch Elektrolyse.

Von C. Engels.)

Mangan. Das Verfahren, welches auf der Wirkung eines Chromoxydsalzes in einer mit Ammonacetat versetzten Lösung des Mangansalzes beruht, gestattet, Mangan bis zu 0,7 g MnO_2 in $\frac{1}{4}$ Stunden quantitativ und vollständig haftend abzuscheiden. Das in einer sorgfältig gereinigten, mattirten Schale in ca. 50 ccm Wasser gelöste Mangansalz wird mit 10 g Ammonacetat und 1,5—2 g Chromalaun versetzt, worauf man auf 150 ccm Flüssigkeit auffüllt, auf 80° erwärmt und dann bei dieser Temperatur die Fällung mit einem Strom von $ND_{100} = 0,6$ bis 1 A vornimmt. Ist der Mangangehalt grösser oder geringer als 0,20—0,25 g, so nimmt man zweckmässig etwas mehr oder weniger Ammonacetat und Chromalaun, als angegeben. Nach der Ausfällung wäscht man wiederholt mit Wasser und Alkohol, wobei sich auch beim Auswaschen mit kräftigem Strahle der Wasserleitung nichts ablöst, trocknet in bekannter Weise und glüht das Superoxyd bei möglichst hoher Temperatur, wobei dasselbe in wenigen Minuten in Oxyduloxyd umgewandelt ist. Die Umwandlung ist beendet, wenn die Farbe eine gleichmässig rothbraune geworden ist. Nach dem Glühen wird noch mehrmals mit kaltem Wasser und Alkohol ausgespült, die getrocknete Schale noch einmal einen Augenblick in die Gebläseflamme gebracht und nach dem Erkalten gewogen. Da das Gewicht der Schale nach jeder Analyse um etwa 1 mg abnimmt, so muss das Gewicht, welches die gereinigte Schale nach der Analyse hat, der Berechnung des Superoxyds zu Grunde gelegt werden. Das Mangan muss als Sulfat in Lösung sein; bei Anwendung der Chlorverbindung haftet das Superoxyd nicht. Das Chromoxyd wirkt als Reduktionsmittel; es verhindert die Sauerstoffabscheidung am positiven Pol und vermindert dadurch die Gefahr einer mechanischen Lockerung des Ueberzuges durch frei werdende Gasblasen.

Zinn. Hydroxylamin, welches die Ausscheidung von Blei und Mangansuperoxyd verhindert, macht auch die Bildung von Zinnsäure unmöglich. Man braucht nur 0,2—0,3 g Hydroxylaminsulfat der Lösung des Zinnsalzes zuzufügen, um eine quantitative Abscheidung des Zinns zu ermöglichen, wobei dann noch Zusatz von Ammonacetat und Wein-

säure die Art und Schnelligkeit der Abscheidung beeinflusst. Zu der Lösung des Zinnsalzes, die bei eingetretener Trübung durch einige ccm Oxalsäurelösung zu klären ist, giebt man 0,3—0,5 g schwefelsaures Hydroxylamin, 2 g Ammonacetat und 2 g Weinsäure, ergänzt das Flüssigkeitsvolum auf 150 ccm, erwärmt auf 60—70° und elektrolysiert bei dieser Temperatur mit einem Strom von $ND_{100} = 0,9—1$ A., worauf die Ausscheidung von etwa 1 g des Zinnsalzes in 3 Stunden beendet ist. Durch ein gut schliessendes Deckglas ist die Verdunstung möglichst zu verhindern, da sonst ein dunkler Rand sich bildet; ev. muss man ab und zu etwas Wasser zugießen. (D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 8182.)

Zur Analyse von Guttapercha.

Von J. Montpellier.

Zur Beurtheilung einer Guttapercha sind nach Verf. folgende Bestimmungen durchzuführen: Der Wassergehalt, der Gehalt an reiner Guttapercha sowie der Harze Fluavil und Alban, der Aschengehalt und die Prüfung auf fremde Substanzen. Der Feuchtigkeitsgehalt kann in Guttapercha wegen zu leichter Oxydirbarkeit nicht im Luftbade, sondern muss durch 6—7 Stunden langes Erhitzen auf 100° in einer Kohlensäure- oder Stickstoffatmosphäre bestimmt werden. Die in Guttapercha vorhandenen, durch Oxydation entstandenen Harze Fluavil und Alban ermittelt man zunächst gemeinsam, indem 0,5—1 g des fein zerschnittenen Materials in einem aus Platindrahtnetz hergestellten Conus 5—6 Stunden mit heissem Alkohol extrahirt werden, wobei man die Hälfte des Conus in den Alkohol eintauchen lässt. Zur Entfernung der letzten Spuren Harze wird die extrahirte Substanz noch einmal 5—6 Stunden im Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol erschöpft und hierauf im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Aus der Gewichts-differenz der Guttapercha vor und nach der Behandlung mit Alkohol erhält man unter Addition des Wassergehaltes die Mengen Fluavil und Alban. Eine annähernde Trennung der beiden Harze kann in folgender Weise erzielt werden: Die durch Behandeln der Guttapercha mit Alkohol erhaltene Harzlösung wird soweit eingedampft, dass sich beim Erkalten das in Alkohol weniger lösliche Alban krystallinisch abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt und ebenfalls im Kohlensäurestrom bei niedriger Temperatur getrocknet. Durch Subtraction des Albans von der gesammten Harzmenge erhält man den Gehalt an Fluavil. Verunreinigungen der Guttapercha werden durch Extraction von höchstens 1 g des Materials mit Chloroform, welches Guttapercha sowie die genannten Harze löst, ermittelt; hierbei wird in derselben Weise verfahren wie bei der Bestimmung der Harze. Was den Aschengehalt der Guttapercha anbelangt, so überschreitet derselbe nie 0,5 Proc. (Ann. Chim. anal. appliq. 1896. 1, 1.)

Neuer Apparat zur Beleuchtung der Metallscales der Polarisationsapparate. Von Frič. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1896. 20, 224.)

Bestimmung des Krystallzuckerhaltes von Füllmassen. Von Perepletschikoff. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1896. 20, 241.)

Bestimmung der Füllmassendichte. Von Buisson, Cautau und Escande. (Bull. Ass. Chim. 1896. 13, 517.)

Analyse der denaturirten Alkohole. Von Petit. (Bull. Ass. Chim. 1896. 13, 524.)

Analysen-Methoden für Zuckerrüben. Von Ruhnke. (D. Zuckerind. 1896. 21, 65.)

Bestimmung der Zuckerverluste bei der Diffusion. Von Frissard und Castier. (Journ. fabr. sucre 1896. 37, 3.)

Ueber die Sesamölreaction. Von Wauters. (Bull. Ass. Belge Chim. 1896. 9, 275.)

Die Titration der Phosphorsäure. Von Molinari. (Bull. Ass. Belge Chim. 1896. 9, 280.)

Ueber die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den officinellen Wässern. Von C. Glücksmann. (Pharm. Post 1896. 29, 41.)

Nochmals die quantitat. Zuckerbestimmung im Harn. Von A. Jassoy. (Apoth.-Ztg. 1896. 11, 78.)

Ueber die Analyse von Methylalkohol und von denaturirtem Alkohol. Von Ernst Barillot. (Monit. scient. 1896. 4. Sér. 10, 92.)

6. Agricultur-Chemie.

Studien über

die Assimilation elementaren Stickstoffs durch die Pflanzen.

Von Julius Stoklasa.

Verf. hat zunächst die Frage zu beantworten gesucht, ob die Assimilation elementaren Stickstoffs durch die Leguminosen ohne Wurzelknöllchen möglich ist; er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die Assimilation von Stickstoff aus freier Luft in sterilisirtem Boden nur äusserst schwach ist; durch Impfung des Bodens wird sie achtfach erhöht. Lupinen ohne Wurzelknöllchen assimiliren in nicht sterilisirtem Boden, in welchen Algen und Bakterien den für die erste Entwicklung der Pflanze wichtigen Stickstoff vermehren, ein gleiches Quantum elementaren Stickstoffs, wie Lupinen mit Wurzelknöllchen. Die chemische Untersuchung der Wurzelknöllchen ergab, dass dieselben kein Ammoniak enthielten; durch mikrochemische

*) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 44.

Reaction von Diphenylamin und Schwefelsäure wiesen die Wurzelknöllchen zur Blüthezeit der Lupinen blos Spuren von Salpetersäure auf, welche jedoch bei Eintritt der Fruchtreife vollkommen wieder verschwanden. Die Untersuchungen der Wurzelknöllchen auf Gesamtstickstoff ergaben, dass dieselben zur Zeit der Blüthe einen ungewöhnlichen Stickstoffreichthum aufweisen, dass jedoch diese Menge während der Reife verhältnissmässig rapid (von 5 auf 2,6 Proc.) sinkt und hernach ebenbürtig der Wurzel nach der Fruchtreife wird. Was den Gehalt an Eiweissstoffen anbetrifft, so enthielten zur Zeit der Blüthe die Knöllchen in Trockensubstanz:

N in Formen von Eiweissstoffen	3,99 Proc.
N " " " Amidin	0,35 "
N " " " Asparagin	0,84 "

Nach der Fruchtreife sinkt der Gehalt an diesen Stoffen bedeutend. Ferner haben die Versuche dargethan, dass die Wurzelknöllchen nicht nur mehrere Lecithine mit verschiedenem Glycerin-Phosphorsäuregehalt, sondern vielleicht auch noch andere, dem Lecithin analoge Verbindungen mit Phosphor enthalten; endlich sind die Wurzelknöllchen nicht nur reicher an Aschenbestandtheilen als die Wurzeln, sondern enthalten auch mehr Phosphor und Kaliumoxyd als diese. Aus den Ausführungen des Verf.'s ergibt sich ferner, dass das Asparagin in etiolirten und dunkel vegetirenden Pflanzen als Uebergangs- und Circulationsform der Eiweissstoffe nicht auftritt; seine Versuche bestätigen nur die Ansicht bezüglich der Entstehung des Asparagins in dunkel vegetirenden Pflanzen, und zwar nicht nur in Blättern, sondern auch in den Wurzelknöllchen der Leguminosen. Diese interessante Erscheinung liefert den Beweis, dass in den Wurzelknöllchen das lebende Plasma mit den Bakterien selbstständige Assimilationsprocesse von Stickstoff nicht unterhält. Bezüglich des Lecithingehaltes tritt allein durch die Verdunkelung nicht nur eine bedeutende Differenz in den Blättern, sondern auch in den Wurzelknöllchen zu Tage. — Zum Schlusse hat Verf. Untersuchungen über die Assimilation elementaren Stickstoffs durch das lebende Protoplasma in grünen Pflanzenzellen angestellt, aus denen er folgende Schlüsse zieht: 1. Die Energie der Assimilation von elementarem Stickstoff durch das lebende Protoplasma der Pflanzenzellen steigert sich bei dem Buchweizen mit der Entwicklung der Mächtigkeit der Blätter und Wurzeln. Pflanzen aus sterilisirten Böden und ohne Stickstoff im Boden können niemals eine höhere Mächtigkeit der Assimilation von elementarem Stickstoff erreichen. 2. Bei Vorhandensein sämtlicher Nährstoffe und mit überschüssigem Stickstoff in Form von Salpetersäure erreicht die Stickstoffassimilation niemals das Maximum, wenn sich die Pflanze in sterilisirtem Boden befindet. Stets bleibt die Vegetation minder entwickelt im Vergleiche zu Pflanzen, welche sich in nicht sterilisirten Böden befinden. 3. Die Assimilation von elementarem Stickstoff ist, wie bereits Frank ausführte, wohl eine Eigenschaft mit verschiedener Intensität sämtlicher Phanerogamen. 4. Hellriegel's Hypothese, als ob nur die Leguminosen durch symbiotischen Process fähig wären, elementaren Stickstoff zu fixiren und denselben in organische Bestandtheile zu verwandeln, ist unrichtig. Die näheren Ausführungen darüber, dass den Bakterien im Boden hinsichtlich der Assimilation elementaren Stickstoffs durch die Pflanzen eine ausserordentlich wichtige Rolle zukommt, wird Verf. demnächst veröffentlichen. Vorläufig betont er nur, dass gewisse Bakterien und Algen durch ihren Lebensprocess den Stickstoff im Boden vermehren, welcher im ersten Stadium der Pflanzenentwicklung das Wachsthum, die Bildung einer neuen Materie befördert. (Landw. Jahrb. 1895. 24, 827.)

Untersuchungen über die Veränderungen des Stickstoffs im Boden.

Von M. Pagnoul.

Verf. stellte diese Untersuchungen an, um besonders festzustellen, ob Schwefelkohlenstoff im Stande ist, die Nitrification aufzuhalten, und ob frischem Stallmist die denitrificirenden Eigenschaften zukommen, welche Wagner im vorigen Jahre gefunden hat. Er fand, dass Schwefelkohlenstoff die Umbildung des Ammoniakstickstoffs in Salpetersäure sehr aufhält; dagegen konnte er nicht nachweisen, dass durch frischen Stallmist denitrificirende Fermente in den Boden eingeführt werden. Der Salpeterstickstoff erwies sich bedeutend besser wirksam als der Ammoniakstickstoff, und die höchsten Erträge wurden mit Stallmist ohne Schwefelkohlenstoff erhalten. Verf. kann daher die Ansicht Wagner's, dass frischer Stallmist denitrificirend wirke, nicht theilen. (Ann. agronom. 1895. 21, 497.)

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Lösung der Cellulose durch Enzyme (Cytase).

Von J. Grüss.

Verf. hat die Erscheinung, dass Malzextract auf gewisse Celluloseformen lösend einwirkt, eingehend verfolgt. Es stellte sich dabei heraus, dass diejenigen Cellulosen, welche durch verdünnte Säuren leicht hydrolytisch gespalten werden, auch durch im Malz vorhandene Fermente in dieser Weise verändert werden. Es zeigte sich, dass die verschiedenen

Hemicellulosen eine verschiedene Widerstandsfähigkeit besitzen. Das Ferment dringt in die Substanz ein, wobei diese gleichzeitig hyalin wird. Die hydrolysirte Zellwand verhält sich gegen Farbstoffe anders als die intacte. Durch die Reaction mit Congoroth ist man im Stande zu erkennen, ob eine Zellwand durch Enzym verändert ist oder nicht. Bei der Gerste werden die Zellwände durch das Ferment nicht gelöst, sie verlieren aber an Substanz, das Saccharocolloid, aus dem die Zellwand aufgebaut ist, geht dabei in dextrinartige Stoffe über, aus welchen die hyaline Hemicellulose besteht. Es gelingt auch, die celluloselösende Eigenschaft des Malzextractes auf chemischem Wege nachzuweisen. Durch längeres Erhitzen auf 60° wird diese Eigenschaft geschwächt. Aus den vorliegenden Versuchen kann man nach dem Verf. mit Brown und Morris die Hypothese ableiten, dass im Malzextract zwei Enzyme, ein celluloselösendes und ein stärkelösendes, vorhanden sind. Man kann aber, und zwar mit derselben Berechtigung, die Sache in der Weise deuten, dass man annimmt, die Diastase im Malzextract werde durch Erhitzen über 50° mehr und mehr abgeschwächt, so dass sie auf die widerstandsfähigeren Formen der Saccharocolloide nicht mehr einzuwirken vermag. (Wochenschr. Brauerei 1895. 12, 1259.)

Beitrag zur Lehre von der Albumosurie.

Von Bruno Leick.

Verf. untersuchte Urin bei verschiedenen Krankheitsfällen auf Albumosen nach der Methode von Salkowski. Waren die Urine eiweisshaltig, so wurden sie nach Ansäuern mit Essigsäure gekocht, filtrirt, mit Bleiacetat gefällt, abermals filtrirt und dann erst, wenn dies Filtrat bei der Kochprobe nicht die minimalste Trübung zeigte, weiter untersucht. Die Anschauung, dass bei diesem Verfahren aus Albumin Albumosen entstehen könnten, wird durch eine Reihe von Versuchsergebnissen widerlegt. Die Albumosurie wurde fast regelmässig bei Pneumonia fibrinosa angetroffen, sonstige Gesetzmässigkeiten haben sich bisher nicht ergeben. (D. med. Wochenschr. 1896. 22, 22.)

Ueber den Mechanismus der Gasgährungen im Magensaft.

Von Manfred Bial.

Die Thatsache, dass bei einem Salzsäuregehalt des Magensaftes, der sonst die Thätigkeit der Hefen vollständig aufheben würde, lebhaft Gasgährung stattfinden kann, findet eine Erklärung durch den Einfluss, welchen die Salze, insbesondere das Kochsalz ausüben. Das für viele Antiseptica gültige Gesetz, dass sie in geringen Mengen einen fördernden, in grösseren Mengen hingegen einen schädigenden Reiz auf Mikroorganismen ausüben, gilt auch für das Chlornatrium. Dasselbe vermag innerhalb ziemlich weiter Grenzen, die nach dem Gehalt an Salzsäure schwanken, den entwicklungshemmenden Einfluss derselben aufzuheben und sogar noch eine Verstärkung der Entwicklung herbeizuführen. Diese Wirkung des Chlornatriums äussert sich besonders stark bei an Eiweiss gebundener Salzsäure, es wird dann sogar der Einfluss einer Hyperacidität des Magensaftes, d. h. eines solchen von 0,24 Proc. Salzsäure, beseitigt. Wenn auch diese Erscheinung nicht in allen Fällen für die Erklärung der Gasgährung ausreichen dürfte und namentlich die Menge der vorhandenen Hefen auch eine wesentliche Rolle dabei spielt, so muss jedenfalls mit der geschilderten Function des Salzes gerechnet werden. In grösseren Mengen ist dasselbe andererseits geeignet, die antiseptische Wirkung der Salzsäure wesentlich zu unterstützen. Weiterer Ausdehnung fähig ist schliesslich die Beobachtung, dass ganz kleine Hefemengen, welche in 1—2-proc. Zuckerlösung keine Gährung mehr hervorzurufen im Stande sind und hierzu nach der bisher geltenden Pasteur'schen Anschauung einer Stickstoff- und Mineralsalz-haltigen Nährlösung bedürfen, schon durch den Zusatz gewisser Mengen Kochsalz die notwendige Entwicklungsfähigkeit erlangen. Es eröffnet sich hierdurch die Aussicht auf eine wesentliche Vereinfachung der bisher gebräuchlichen Nährböden. (Berl. klin. Wochenschr. 1896. 33, 51.)

Ueber den Einfluss

verschiedener Speisen und des Hungers auf die Dauer der Abscheidung von Jodkallium und Salicylsäure durch die Nieren.

Von J. A. Debogorji-Mokrijewitsch.

Die Dauer der Abscheidung von Arzneimitteln durch die Niere hängt sowohl von der Qualität als auch von der Quantität der aufgenommenen Speise ab. Bei animalischer Nahrung und besonders bei Fleisch ist dieser Vorgang bedeutend schneller als bei vegetabilischer Nahrung. Bei überflüssig grossen Mengen Nahrung ist die Ausscheidungsdauer kürzer als bei ungenügenden Mengen, während Hungerzustand die Ausscheidungsdauer um ein Bedeutendes verlängert. Die Ausscheidung des Jodkaliums durch die Nieren vollzieht sich ungleichmässig, einige Stunden nach der Nahrungsaufnahme ist die Ausscheidung von Jod am stärksten. (Wratsch 1895. 10, 1318.)

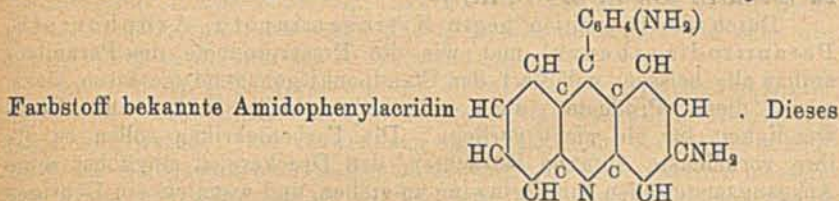
Ueber die Wirkung

von Chininderivaten und Phosphinen auf niedere Organismen.

Von H. Tappeiner.

Bekanntlich ist eine der bemerkenswerthesten Eigenschaften des Chinins, dass es verschiedene Organismen aus der Klasse der Protozoen,

besonders Infusorien, zu lähmen und zu zerstören vermag, und man glaubt vielfach die spezifische Wirkung gegen Malaria auf diese Eigenschaft zurückführen zu können. Verf. suchte nun zu erforschen, welcher Theil des Chininmoleculs diese Wirkung ausübe. Von den Spaltungsproducten haben sich Merochinen und sein Aethylaether als so gut wie unwirksam erwiesen, während das neben diesem beim Erhitzen des Chinens mit concentrirter Phosphorsäure entstehende *p*-Methoxy-lepidin eine, allerdings schwächere Wirkung erkennen liess. Noch etwas schwächer ist Chinolin, in der Mitte etwa steht Lepidin, fast unwirksam ist Pyridin. Die Wirkung ist also an den Chinolinkern gebunden und wird durch Seitenketten verstärkt. Die Natur dieser Seitenketten ist von grossem Einfluss. So ergab sich, dass γ -Phenylchinolin, das ja auch zum Chinin in Beziehung steht, dieses an Wirkung noch bedeutend übertrifft. Das Resultat dieser Versuche legte es nahe, nun auch solche Verbindungen zu untersuchen, bei denen der an sich unwirksame Pyridinkern mit mehreren Benzolkernen condensirt ist. Als solche Verbindung bot sich das unter dem Namen Phosphin als



sowie seine Methyl- und Dimethylverbindung üben auf Paramecien und andere niedere Organismen eine ganz erstaunliche, der des Chinins analoge, aber weit stärkere Wirkung aus. Sowohl Phenylchinaldin als Methyl- und Dimethylphosphin erwiesen sich für höhere Thiere so wenig giftig, dass ihrer Anwendung beim Menschen nichts im Wege stand. Ueber den therapeutischen Werth lässt sich indessen nach den bisherigen Versuchen kein endgültiges Urtheil fallen. Eine Beeinflussung des Fiebers fand zwar in einigen Fällen statt, doch war dieselbe nicht nachhaltig und blieb zuweilen auch ganz aus. (Münchener medicin. Wochenschr. 1896. 43, 1.)

Die Behandlung der Diphtherie mit salzsaurem Pilocarpin.

Von S. A. Barski.

Obleich das salzsaure Pilocarpin nicht für ein spezifisches Mittel gegen die Diphtherie angesehen werden kann, erwies es sich in der Mehrzahl der beobachteten Fälle als sehr wirksam. Da die Diphtherie in ihren ersten Stadien eine rein locale Krankheit ist, so muss bei der Wahl eines Heilmittels demjenigen der Vorzug gegeben werden, welches den Schlund und die Kehle von häutigem Belage befreit, wobei alle örtliche Behandlung und die damit verbundenen Verletzungen der Schleimhaut vermieden werden. Ein solches Mittel stellt ausser dem Diphtherieserum salzsaures Pilocarpin vor. Die Wirkung äussert sich in schnellem Bessern der örtlichen Erscheinungen und des Allgemeinbefindens. Besonders in die Augen springend ist die Wirkung bei schweren Fällen, wenn die Behandlung nicht später als am dritten oder vierten Tage begann, selbst noch später begonnene Kuren hatten günstige Resultate. Die Verbreitung der Krankheit auf die Kehle war viel seltener als bei anderen Mitteln (ausgenommen Serum), auch bei schon entwickeltem Kroup war die Wirkung sehr gut. Die Sterblichkeit nahm bedeutend ab, ebenso wurde die Krankheitsdauer verkürzt; je früher die Behandlung begann, desto günstiger gestalteten sich diese Verhältnisse. Schädliche Einflüsse des salzsauren Pilocarpins auf die Athmung und die Herzthätigkeit wurden nicht beobachtet. Dass die Wirkung auf reine oder gemischte Formen von Diphtherie gleich ist, geht daraus hervor, dass das salzsaure Pilocarpin die Eigenschaft hat, die kroupösen Häutchen, gleichviel ob sie durch Löffler'sche Bacillen oder durch andere entstanden sind, zu lösen. Daher hat eine gleichzeitige Behandlung der Diphtherie mit Pilocarpin und Heilserum seine Bedeutung, denn letzteres lässt häufig bei gemischten Formen im Stich. Ein weiterer Vorzug der Behandlung mit Pilocarpin ist, dass die Bepinselung des Gaumens, welche namentlich bei Kindern oft schwer ist, fortfallen kann. Auf die Reinheit des Pilocarpins muss Acht gegeben werden, da das käufliche Präparat häufig mit Jaborin verunreinigt ist, welches dem Atropin ähnlich wirkt und die spezifische Wirkung des Pilocarpins bedeutend herabsetzt. (Wratsch 1895. 16, 1346.)

Mittheilung über die Wirkung der Diphtherie-Toxine auf die Gewebe des menschlichen Körpers.

Von Cnopf sen.

Aus Beobachtungen an Kranken und aus Sectionsbefunden geht hervor, dass bei Diphtherie durch die entstehenden Toxine die Gewebe in der Art beeinflusst werden, dass jeder darauf ausgeübte Druck ganz besondere Reactionen hervorrufen kann. Als Grund hierfür erscheint es dem Verf. wahrscheinlich, dass die Toxine, deren Wirkung auf die peripheren Nerven verschiedentlich festgestellt ist, auch die die Gefässe beeinflussenden Nerven in ähnlicher Weise angreifen. (Münchener medicin. Wochenschr. 1896. 42, 1206, 1226.)

Zur Kenntniss der Pilocarpinbehandlung der Pneumonia crouposa. Von Karl Sziklai. (Wiener med. Wochenschr. 1896. 46, 134.)

Erfahrungen über Aethernarkosen. Von Emil Rossa. (Wiener med. Wochenschr. 1896. 46, 129.)

Ein neues Haemostaticum für Gynäkologen und Geburtshelfer: Das Ferripyridin. Von O. Schaefer. (Münch. medicin. Wochenschr. 1895. 42, 1225.)

Ueber Albuminurie beim Abdominaltyphus. Von M. Zienetz. (Wiener med. Wochenschr. 1896. 46, 7, 48.)

Einige Bemerkungen über die Bedeutung des Spermin-Pöhl. Von W. E. Predtetschenski. (Medizinskoje obosrenije 1895. 44, 1025.)

Jod beim Trachom. Von E. A. Nesnamow. (Wratsch 1895. 16, 1316.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Formaldehyd als Desinfectionsmittel.

Von E. A. Schepilewski.

Versuche über die keimabtödtende Wirkung des Formaldehyds auf Bakterien ergaben, dass Formaldehyd 3—4 Mal so energisch wirkt als Carbonsäure. Obgleich Trillat gefunden hat, dass Formaldehyd sich mit Eiweiss zu einer gelatineähnlichen Masse verbindet und überhaupt viele Desinfectionsmittel in eiweisshaltigen Medien in Folge chemischer und mechanischer Reaction weniger wirksam sind als im Wasser, konnte Verf. constatiren, dass die Gegenwart von Eiweiss die abtödtende Wirkung des Formaldehyds nicht schwächt, im Blutserum sogar erhöht, welcher Umstand für die innere Therapie von Wichtigkeit sein dürfte. Versuche über die Wirkung des gasförmigen Formaldehyds auf Culturen wurden derart angestellt, dass eine Glasglocke, in der sich die zu desinficirenden Objecte befanden, mit einer kleinen Retorte verbunden wurde, in welcher eine gewisse Menge des Desinficiens verdampft wurde. Auf diese Weise kamen auch die beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibenden festen Polymeren des Formaldehyds zur Wirkung. Resultate: In Folge der grösseren desinficirenden Kraft des gasförmigen Formaldehyds im Vergleich zum gelösten, tritt der Unterschied der Resistenz der einzelnen Bakterien weniger deutlich hervor. Cholerabacillen gingen sehr leicht zu Grunde, die grösste Widerstandsfähigkeit hatten die trockenen Milzbrandsporen. Die Nährmedien, in welchen die Bakterien wuchsen, scheinen auf ihre Widerstandsfähigkeit einen Einfluss zu haben. Feuchte Bakterien waren weniger widerstandsfähig als trockene, obgleich die Luft unter der Glasglocke mit Wasserdampf gesättigt war. Die Schnelligkeit der Desinfection nimmt mit dem Quantum des angewendeten Formaldehyds nur bis zu einem gewissen Grade zu, über welchen hinaus eine Beschleunigung nicht beobachtet wurde. Ferner wurde die Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd auf bereits getragenes Pelzwerk und Tuch studirt, welche reich an Sporen verschiedener Bakterien waren. Eine vollständige Sterilisation eines Stückes Schafsfell oder Tuch von 100 qcm wurde in 8 Std. erreicht, wenn $\frac{1}{2}$ ccm Formalin auf 1 m-Volum der Glasglocke (*offenbar 1 l gemeint*) verdampft wurde und in 4 Stunden bei 1 ccm Formalin. Um die Tauglichkeit der Desinfection mit gasförmigem Formaldehyd für die Praxis zu prüfen, wurden in einem Holzkasten von 1 cbm verschiedene Objecte, frei oder in Papier gewickelt, mit oder ohne Culturen getränkt, gestellt und das verdampfte Desinficiens eingeleitet. Alle resistenten Formen von Sporen, auch von Milzbrand, waren in den Nährmedien und auf den freien Objecten, ein Schafsfell in 10 Stunden bei Anwendung von 500 ccm Formalin auf den Kasten sterilisirt. Eingewickelte Objecte oder solche Stellen derselben, die schwer vom Gas durchdrungen werden, wie Bücher, sind nur schwer zu sterilisiren. Vegetative Formen, in Büchern nur Cholera, gelang es unter gleichen Verhältnissen abzutöden, Sporen aber wurden selbst in 16 Stunden von doppelt so viel Formalin nicht beeinflusst. Der Charakter der Objecte spielte bei der Desinfection keine Rolle, ebensowenig wurden Gewebe und Farben und polirtes Metall, wie Kupfer und Bronze, irgendwie angegriffen. (Journ. ochranenija narodnawo sdrawija 1895. 5, 1042.)

Ueber die

Ursachen des Trübwerdens des Antidiphtherie-Serums.

Von S. K. Dsershgowski.

Das Trübwerden des Serums kann aus zwei Ursachen eintreten: aus natürlichen, welche in den Eigenschaften des Blutes selbst liegen, und aus künstlichen, hervorgerufen durch die Bearbeitung des Serums. Zu den natürlichen Ursachen gehört: 1. die unvollkommene Abscheidung des Fibrins bei der Gewinnung des Blutes, 2. das verschiedene Verhältniss von fibrinartigen und fibrinplastischen Körpern im Blute verschiedener Pferde und 3. die Veränderung der Fermente des Serums durch den Einfluss der Zeit. Zu den künstlichen Ursachen gehören: 1. die Aenderung der Löslichkeit der Eiweiss- und der Fettkörper des Serums, 2. Aenderung der Menge des freien Alkalis, 3. Bildung unlöslicher Eiweisskörper in Folge chemischer Reaction zwischen den Eiweissstoffen des Serums und den zugesetzten antiseptischen Mitteln. Von den Antiseptica kommen besonders Carbonsäure und Trikresol in Betracht, welche nur in 5-proc. wässriger Lösung zugesetzt werden, weil sonst Eiweiss coagulirt wird. Der Zusatz von Wasser hat eine

Ausscheidung von Fett und Cholesterin zur Folge, ersteres scheidet sich in sehr kleinen Kügelchen, letzteres in Krystallen aus. Anfangs ist die Ausscheidung nur eine Opalescenz, später erinnert sie an eine Trübung von Bakterien. Ferner verbinden sich Carbonsäure und Trikrisol als Körper von saurem Charakter mit dem freien Alkali, fallen Nuclein aus der Lösung und geben mit den Eiweisskörpern schwerlösliche Verbindungen. Die Anwendung von Camphor ist auch nicht sehr empfehlenswerth, denn einerseits setzt er die Löslichkeit des Fettes und Cholesterins herab, andererseits aber tritt durch Bildung von Ozon (alle Terpene bilden bei Gegenwart von Luftsauerstoff Ozon) eine Oxydation der löslichen Eiweisskörper zu unlöslichen ein. Aus allem Angeführten erhellt die Thatsache, dass eine Trübung des Serums durchaus nicht immer durch zufällig hineingerathene Bakterien bedingt ist. Eingehend wurde der normal eintretende Niederschlag von carbolisirtem Serum untersucht. Zur Verfügung standen 4 Portionen von je 10 l Serum verschiedener Pferde. Der Niederschlag der einzelnen Portionen betrug im Mittel 1,5076 g oder 0,176 Proc. der festen Substanzen, wenn angenommen wird, dass das Pferdeserum im Mittel 8,597 Proc. fester Substanzen enthielt. Der Niederschlag war bei Kaninchen unwirksam und bestand aus Fettkügelchen, amorphen und krystallinischen Gebilden. Der Aetherauszug gab deutliche Cholesterinreaction. Die Asche des Niederschlages betrug 8,54 Proc. und enthielt vorzüglich phosphorsauren Kalk und Kochsalz, die Elementaranalyse des Niederschlages hatte etwa die Zusammensetzung der Eiweisskörper. (Wratsch 1895. 16, 1427.) a

Ueber die Sterilisation des Kattgut.

Von W. W. Geinaz.

Von vielen erprobten Desinfectionsmitteln erwies sich salpetersaures Silber als das geeignetste, um Kattgut keimfrei und für chirurgische Zwecke brauchbar zu machen. Verkäufliches Kattgut wird in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgewickelt und zur Entfettung in Aether gestellt. Darauf wird das entfettete Kattgut 24 Stunden in einen Cylinder aus dunklem Glase gebracht, der eine frisch bereitete 0,5-proc. Silberlösung enthält. Das so behandelte Kattgut kann in Spiritus aufbewahrt werden. Wird gewünscht, dass das Kattgut im Organismus langsam resorbirt wird, so muss man es nach dem Sterilisiren in Wachholderöl aufbewahren. (Wratsch 1895. 16, 1401.) a

13. Farben-Technik.

Fortschritte auf dem Gebiete der Druckerei.

Von C. B.

Verf., der einen sehr interessanten Ueberblick über das Druckereigebiet giebt, erwähnt in erster Linie, dass die im vergangenen Jahre so stark gearbeiteten Creppons und gaufrirten Artikel in Abnahme begriffen seien, weil neben der veränderten Moderichtung auch der Umstand schädlich wirkte, dass diese Stoffe sich beim Lagern leicht veränderten. Als neue Artikel wurden Velvetdruck, Halbseiden- und Seidendruck aufgenommen. Von diesen behauptet sich Velvetdruck am besten, während Seiden- und Halbseidendruck noch Schwierigkeiten machen, und zwar weil das Färben der Stoffe den Druckereien bis jetzt ungenügend geläufig ist. Nichtsdestoweniger scheint ein Aufschwung des Halbseiden- und Seidendruckes für die nächste Zeit in Aussicht zu stehen. Was die technische Ausführung betrifft, so ist es besonders das Bleichen der Seidenstoffe, welches nicht geringe Schwierigkeiten bietet. Am besten bewährte sich die Wasserstoffsperoxydbleiche, ähnlich wie für Wolle ausgeführt. Zum Drucken für Halbseide werden für bunte Farben Tanninfarben gedruckt, während für Schwarz theils Anilinschwarz, theils Blauholzschwarz angewendet wird. Mit einzelnen Ausnahmen werden fast immer die gleichen Farben wie für Baumwolle genommen. Viel reicher lässt sich der Seidendruck ausführen, es finden die gleichen Farben wie für Wolldruck Verwendung, nur dass bei den dunklen Nüancen die Intensität schwer zu erreichen ist, besonders bei braunen tiefen Tönen ist dies der Fall. Sehr stark gangbar sind die geätzten bunten Effecte. Auf Halbseide sind es die mit directfärbenden Farbstoffen gefärbten Stoffe, die zum Ätzen bevorzugt werden, während für Schwarz das für Baumwolle verwendete Prudhomme'sche Ätzwasser direct auf Halbseide übertragen wird. Bei Seide werden die Färbungen meist mit sauren Farbstoffen hergestellt und dann mit Zinnsalz oder Zinkstaub geätzt, oder es finden die schwierig anzuwendenden Fettreserven Anwendung in Combination mit basischen Farbstoffen. Am stärksten gearbeitet wird Buntätz in schwarzem Fond, welcher mit Blauholz gefärbt wird. Vom speciellen Baumwolldruck bemerkt Verf., dass in Bleichapparaten mit dem Thiess' und Herzig'schen System, welches sich vorzüglich in der Praxis eingeführt hat, ein diesem nahekommenes System von Fr. Gebauer-Charlottenburg concurrirt, welches von einzelnen Fabriken mit der Motivirung, dass es billiger als das obige ist, aufgenommen wurde. Auch die elektrischen Bleichanlagen gewinnen soweit an Bedeutung, dass bei Neuanlagen mit diesen gerechnet werden muss. Vorläufig sind es die grossen Bleichanstalten, die sich mit den Versuchen befassen.

Auf der Faser erzeugte Farben. Sehr stark wird Paranitroanilinroth gearbeitet. Die von den Höchster Farbwerken gemachte Wahrnehmung, dass, wenn man dem β -Naphthol 10 Proc. der β -Naphtholaminsulfosäure 2:7 (F-Säure von Cassella & Co.) zusetzt, die Nüance wesentlich blauer wird, bestätigt sich in der Praxis. Das Höchster Product kommt als Naphthol R in den Handel und bietet ein vorzügliches Mittel, um ein blaueres Roth herzustellen.

Weniger Erfolg dürften die Farbwerke mit ihrem neuesten Producte auf diesem Gebiete, mit dem Azophor, haben. Es ist die Diazoverbindung von Paranitranilin und ist kaum den vierten Theil so ausgiebig, wie reines Paranitranilin. Der Hauptvortheil, dass kein Eis nöthig ist, kommt ebenso dem Paranitranilin wie dem Azophorroth zu statten. Schon früher als vor Jahresfrist konnte, sagt Verf., ein grosser Theil der Coloristen sich darauf berufen, dass sie ihr Paranitranilin ohne Eis verarbeiten. (*Dies dürfte doch wohl nur für das Diazotiren zutreffend sein, während beim Drucken selbst die Kühlung in allen Fällen schwer zu entbehren sein wird.* D. Ref.)

Durch die Opposition gegen Nitrosaminroth, Azophorroth, Paranitrodiazobenzol und wie die Ersatzproducte des Paranitroanilins alle heissen, will Verf. den Standpunkt genügend markiren, dass, wenn diese Producte, auch existenzberechtigt sind, eine Nothwendigkeit für sie nicht vorliegt. Die Farbentabriken sollen es als ihre vornehmste Aufgabe betrachten, den Druckereien möglichst reine Ausgangsmaterialien zur Verfügung zu stellen, und wenn sie ein Uebrigens thun wollen, so möchten sie eine genaue Beschreibung des Verhaltens des Körpers mitgeben. Hätten die Fabriken beispielsweise, anstatt bei Paranitranilin ein so grosses Gewicht auf ein mitgegebenes Receptchen zu legen, genügend klar auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass die salzsaure Diazoverbindung selbst bei höherer Temperatur sich längere Zeit ohne Schaden aufbewahren lässt, und dass die Zersetzung erst bei Zusatz von essigsäurem Natrium eintritt, so wäre die Arbeit für den grössten Theil der Coloristen eine von selbst gegebene gewesen.

Das Dianisidinblau hat sich in einzelnen Druckereien gut eingeführt, während ein grösserer Theil der Fabriken es ablehnen musste. Die Schwierigkeit besteht neben der Schweissunechtheit in dem ungleichmässigen Ausfall der Nüance; trotz genügender Eiskühlung und Vorsicht konnte diesem Uebelstande noch nicht gesteuert werden. Dagegen findet Dianisidinblau für blaurothe Artikel starke Verwendung, besonders wird das Persulfatverfahren bevorzugt. Von den sonstigen Basen findet Naphthylamin für Bordeaux wie früher Verwendung, während Benzidin, das gemischt mit Orthonitranilin und Dianisidin gute braune Töne giebt, neuerdings immer stärker vordringt.

Das Ätzen der auf der Faser erzeugten Azofarben bietet nach wie vor seine grossen Schwierigkeiten. Für Weissätz scheint sich das von den Höchster Farbwerken empfohlene Kaliumbisulfid zu bewähren, aber auch bei diesem lassen die Resultate noch ziemlich zu wünschen übrig. Wird Paranitranilin ohne Türkischrothöl verarbeitet, so geht das Ätzen bedeutend leichter, aber die Nüance ist dann zu matt und zu gelblich. Noch schwieriger geht das Weissätzen des mit Benzidin hergestellten Braun, und muss man sich vorläufig möglichst auf Buntätz beschränken, welches sowohl für Naphthylaminbordeaux, Paranitranilin als auch für Benzidinpuce und Braun sehr gute Effecte ermöglicht. Um beim Ätzen annehmbare Resultate zu bekommen, ist auch die Construction des Entwicklungskastens von wesentlicher Bedeutung. Man wähle die Passage im Trog so kurz als möglich, lasse die Waare dann hoch in die Luft laufen, damit die Reaction vervollkommenet wird, und dann gleich waschen, eventuell seifen.

Die verschiedenen Azoschwarz der Farbwerke bieten bisher kaum, oder nur in vereinzelten Fällen Interesse. Einerseits kann stark mit Essigsäure angesäuertes Blauholz verwendet werden, andererseits wird für den schwarzen Artikel Anilinschwarz neben verdicktem β -Naphthol aufgedruckt und dann mit Paranitranilinroth einseitig gepflatscht.

Ätzen der basischen Farbstoffe. Dieser Artikel hat eine solche Ausdehnung genommen, wie man es vor Jahren, wo die ersten recht mangelhaft ausgeführten Stücke auftraten, kaum hätte annehmen können. Anstatt wie im Anfang nach der Tanninpassage zu ätzen, wird jetzt nach der Tannin- und Brechweinsteinpassage geätzt, und die Resultate sind wesentlich bessere. Es werden nicht nur Indigo-Imitationen, sondern fast alle Nüancen gefärbt. Aber so lange der Artikel als Farbartikel erzeugt würde, d. h. als nach dem Ätzen mit allen Vorsichtsmaassregeln gefärbt werden musste, war auch die Erzeugung eine ziemlich schwierige. Schon seit Jahren bemühte man sich, eine für basische Farbstoffe brauchbare Ätze zu finden, und die in den letzten Monaten auftretenden Resultate scheinen dafür zu zeugen, dass diese jetzt gefunden ist. Die neue Ätze beruht auf Oxydationswirkung, und es findet eine ähnliche aus chloresäurem Natrium und Ferricyankalium bestehende Ätze Anwendung, wie sie zum Ätzen von Indigo verwendet wird. Für Buntätze dienen mit Albumin verdickte Farblacke.

Anilinschwarzätzartikel. Auch dieser Artikel erfreut sich ständiger Beliebtheit Aenderungen gegen früher traten insofern auf, als einzelne Fabriken das Ätzen mit Reserviren vertauschten. Das

Reserviren bietet insofern Vortheile vor dem Aetzen, als dann der kritische Punkt des Aetzverfahrens, dass die Waare vor Eintritt der Oxydation noch rechtzeitig bedruckt werden muss, fortfällt, wodurch die Fabrikation eine viel sicherere wird. Besonders wo es auf normale grössere Fabrikation ankommt, wird das Aetzverfahren dem Reserve-Verfahren jedenfalls mit der Zeit weichen müssen. Das Reserve-Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass man die Druckfarbe, bestehend aus Zinkoxyd, essigsäurem Natrium oder Rhodankalium, aufdrückt — bei farbiger Aetze unter beliebigem Zusatz — dann wird ein kleiner Foulard mit 2 Walzen und einer Speisewalze passirt, und zwar geht die Waare nicht durch den Trog, sondern passirt nur die beiden Walzen, während die Speisewalze aus dem Trog die Farbe zuführt. Die Foulardmaschine ist mit der Trockenmaschine verbunden, sodass die Waare direct vom Foulard zum Trocknen läuft. Dann wird wie üblich gedämpft und so weiter wie früher gearbeitet. Als Aetzfarben werden neuerdings die basischen Farbstoffe ihrer grösseren Lebhaftigkeit halber bevorzugt, obwohl die Waschechtheit eine nicht genügende ist; neben basischen finden die Diaminfarben, wie auch die mit Albumin verdickten Lacke Verwendung.

Aetzen und Pflatschen der directfärbenden Farbstoffe. Im Aetzen der directfärbenden Farbstoffe ist eine wesentliche Aenderung kaum eingetreten. Ihre Anwendung zum Pflatschen der Fonds nimmt der grossen Bequemlichkeit halber immer mehr zu und es werden massenhaft graue, chamois, rosa bis zu den verschiedensten Modetönen alle in der Appretur gefärbt. Als Ersatz des Chrysamins haben sich die leichter löslichen Chloramingelb, Diaminechtgelb B und A sehr gut bewährt.

Alizarin und Indigoartikel. Diese Artikel erfahren in der letzten Periode keine wesentliche Veränderung. Parantranilinroth dürfte für Glatthroth als Ersatz des Alizarinroths vorläufig abgelehnt sein, da es nicht gelingt, die Waare so zu färben, dass die Hülsen und Noppen der Baumwolle gedeckt wären. Als Concurrent des Kalle'schen Indigoalzes trat Indophor auf, aber beide werden durch die Brillant-Alizarin-Cyanine, welche auch sehr lichtechte blaue Töne liefern und in der Anwendung einfacher sind, verdrängt. (Oesterr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1896. 15, 9.) x

Naphtindon B B gedruckt und geätzt.

In Essigsäure leicht löslich, giebt Naphtindon B B mit Tannin, wie üblich fixirt, ein Blau, das an Waschechtheit den durch Acetin, oder Aethylweinsäure in Lösung gebrachten Indulinen in keiner Weise nachstehen und an Lichtechtheit und Chlorechtheit diesen überlegen sein soll. Die Druckfarbe wird wie folgt bereitet:

40 g	Farbstoff werden in
60 "	Wasser,
240 "	Essigsäure 6° Bé und
15 "	Glycerin gelöst, alsdann mit
90 "	Weizenstärke,
270 "	Wasser und
80 "	dunkelgebrannter Stärke

gekocht und kalt gerührt. Nach dem Erkalten setzt man:

160 g	Tanninessigsäure (1 Th. Tannin:
1 Th.	Essigsäure (6° Bé.) alsdann
3 "	chlorsaures Natron, gelöst in
40 "	Wasser, hinzu.

Das Ganze gut verrühren und damit drucken. Nach dem Drucken $\frac{3}{4}$ Stunde bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre dämpfen, durch ein Bad mit Brechweinstein passiren, waschen und seifen. Zur Erzielung dunkler kupfriger Töne wird, wie auch bei Indulinblau üblich, der Druckfarbe je nach Bedarf auf 100 Th. Naphtindon, 5—10 Th. Methylviolett hinzugefügt. Das Aetzen von Naphtindon beruht darauf, dass die blaue Farbe des Naphtindons durch Reductionsmittel in Roth übergeht, wodurch man im Stande ist, in einfacher Weise den bekannten blaurothen Druckartikel zu imitiren. Die Waare wird zuerst mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und mit Naphtindon BB unter Zusatz von Alaun zur Nuance gefärbt.

Bereitung der Aetzfarbe:

36 g	Eosin GGF und	Aetz A.	400 ccm	essigsäures Zinn v. 18° Bé.,
8 "	Thioflavin S in		100 g	Weizenstärke und
60 "	Wasser lösen, zusetzen		30 g	weisses Dextrin
272 "	Gummiverdickung 1:1, alsdann		ca. $\frac{1}{2}$ Stunde zusammen kochen.	
600 "	Aetze A oder B hinzufügen und noch	Aetz B.	200 ccm	Wasser,
12 ccm	Glycerin und		100 g	Weizenstärke,
12 "	essigsaur. Chrom v. 18° Bé. zusetzen.		80 g	weisses Dextrin und
			12 g	Citronensäure
			$\frac{1}{2}$ Stunde zusammen verkothen,	
		120 g	Zinnsalz hinzugeben, kalt rühren und nach dem Erkalten	
		85 g	essigsäures Natron, gelöst in	
		85 ccm	Wasser, zusetzen.	

Mit dieser Farbe drucken; bei Verwendung von Aetze A 1 Stunde, bei Aetze B $\frac{1}{2}$ Stunde dämpfen, dann waschen und ev. leicht seifen. Mit essigsäurem Zinn allein (ohne Zusatz von Eosin) erhält man ein blaustichiges Roth. In gleicher Weise wie für Gewebe kann Naphtindon auch für Baumwollgarn zum Aufdruck blauer Töne und zur Herstellung der blaurothen Combination Verwendung finden. (Nach einges. Orig.) x

Naphtindon B B, Methylindon B und R.

Basische blaue Farbstoffe der Farbenfabrik Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., von denen das erstere für dunkel-

blaue und die beiden letzteren für hellblaue Nuancen empfohlen werden. Die Anwendung von Naphtindon erstreckt sich auf das Färben von gebeizter Waare, wie auch auf das Uebersetzen indigogefärbter oder mit Diaminfarben vorgefärbter Waare. Im ersteren Falle wird erst mit Sumach und Antimonas gebeizt und unter Zusatz von Alaun oder von schwefelsaurer Thonerde gefärbt, im zweiten Falle wird der Farbstoff direct unter Zusatz von 20 Proc. Alaun gefärbt. Methylindon B und R werden auf tanningebeizte Waare gefärbt. In Waschechtheit kommen die Färbungen Indigofärbungen nahe, in Lichtechtheit ist Methylindon B das beste. Es kommt auch in hellen Nuancen Indigofärbungen nahe, während Naphtindon für dunkle Nuancen vorzuziehen ist. (Nach einges. Original.) x

Wollschwarz 6 B und 4 B.

Die Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin bringt diese beiden Wollfarbstoffe, die leicht löslich sind, gut egalisiren und gleichmässig durchfärben, in den Handel. Sie werden wie üblich mit Weinsteinpräparat, Schwefelsäure oder Essigsäure gefärbt. Für schwerer durchfärbende Stoffe empfiehlt es sich, die Waare vorher mit Weinsteinpräparat eine Zeit lang anzuziehen und erst dann den Farbstoff zusammen mit Glaubersalz zuzugeben. Das erzielte Schwarz entspricht in Bezug auf Licht-, Wasch- und Säureechtheit den üblichen Ansprüchen. (Nach eingesandt. Orig.) x

14. Berg- und Hüttenwesen.

Beobachtungen über den Abbrand beim Thomasprocess.

Von Grassmann.

Der beim Thomasprocess auftretende Verlust, Abbrand genannt, schwankt bei den einzelnen Werken zwischen 11—17 Proc. Eine so grosse Differenz lässt sich durch Verschiedenheit des Betriebes nicht erklären. Verf. bezeichnet desshalb als Ursache: 1. den Verlust durch Ausscheidung der Fremdkörper (Phosphor, Mangan, Silicium, Kohlenstoff) aus dem Eisen, die den Unterschied zwischen Roheisen und Flusseisen bilden. Da die Durchschnittszusammensetzung im Eisen 1,9—2,7 P, 1,1—2,0 Mn, 0,2—0,5 Si, 3,2—3,6 C ist, so beträgt der nothwendig entstehende Abbrand 6,4—8,8 Proc. 2. Verlust durch gleichzeitige Oxydation des Eisens. Die Thomasschlacken enthalten 6—14 Proc. Eisen, meist als Oxyduloxyd; dasselbe ist ein immer vorhandener nothwendiger Bestandtheil. Diese eisenhaltige Schlacke entsteht aber erst am Schluss des Processes durch das Nachblasen. Verf. setzt desshalb während des Nachblasens Eisenoxyd (hochprocentiges Erz) zu und erzielt so eine Ersparniss von 1—3 Proc. 3. Mechanischer Verlust, während des Blasens, durch unruhigen Gang der Chargen. Durch Auswurf gehen 4,7—5,1 Proc. des eingesetzten Eisens verloren; dies kann bedingt sein durch die Grösse des Converters, die chemische Zusammensetzung und die damit verbundene physikalische Eigenschaft des Roheisens. Schrägstellen der Birne vermindert den Verlust beim Blasen, Hauptsache aber ist, dass der nutzbare Rauminhalt genügend gross ist, er sollte mindestens 0,9—1 cbm für die Tonne eingesetzten Eisens betragen. Der Gehalt an fremden Elementen beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des Eisens, namentlich die Schmelztemperatur und Dünflüssigkeit. Silicium macht Eisen zwar dünflüssig, erhöht aber den Schmelzpunkt, verursacht durch stürmischen Verlauf des Processes starken Auswurf, 0,5 Proc. Silicium im Eisen ist daher schon unerwünscht. Mangan giebt dem Eisen eine grosse Leichtflüssigkeit, die Praxis hat daher für Thomaseisen einen Mindestgehalt von 1,1 Proc. Mangan festgesetzt. Manganarmes Eisen verbläst sich unruhig und giebt Auswurf. Silicium und Mangan verschwinden nur beim Blasen, Phosphor bleibt aber im Eisen bis zur vollständigen Entkohlung. Phosphor vergrössert mit steigendem Phosphorgehalt die Dünflüssigkeit und setzt die Schmelz-Temperatur herunter. Der Phosphor ist es namentlich, der einen ruhigen Gang der Chargen veranlasst und durch Erhaltung des Bades in dünflüssigem Zustande den mechanischen Verlust verringert. Beim Verblasen von phosphorarmem Erze den mangelnden Phosphor durch hohen Manganengehalt zu ersetzen, führt nicht immer zu dem gewünschten Ziele. Eine Reihe Tabellen erläutern die Einwirkung der verschiedenen Einflüsse. (Stahl und Eisen 1896. 16, 57.) nn

Verfahren zur

Regulirung der Nachblasezeit beim Thomasprocess.

Von A. Brovot.

Das Verfahren hat ausser der technischen Bedeutung noch den Vorzug, die Kenntniss der Vorgänge beim Thomasprocess zu erweitern. Während man bis jetzt die Dauer der Nachblasezeit nach dem Aussehen des Bruches einer ausgeschmiedeten Schöpfprobe regulirte und sich bemühte, durch langes Nachblasen den Phosphor in die Schlacke zu treiben, ergab häufig der Fertigstahl einen höheren Phosphorgehalt wie die Vorprobe. Der Vorschlag zur Verkürzung der Nachblasezeit beruht auf der Beobachtung, dass durch verlängertes Nachblasen der Gehalt des Eisenbades wie der Schlacke an Oxyden zunimmt, wo bei der Rückkohlung auch eine „Rückphosphorung“ eintreten muss; dabei

wird auch ein Theil des Phosphors im Schlackenrest mit reducirt und tritt wieder als Phosphoreisen in das Eisenbad. Da die in der Schlacke enthaltenen Eisenoxyde die Ursache hierzu sind, so behauptet der Erfinder, dass der günstigste Entphosphorungspunkt mit dem niedrigsten Eisengehalte der Schlacke zusammenfalle. In der Bestimmung des Eisens in der Thomasschlacke liegt also das einzige Mittel, den günstigsten Entphosphorungspunkt festzustellen, in Verbindung mit den üblichen Bruch- und Umschlagsproben. Aus den in Tabellen zusammengestellten Resultaten ergibt sich die Richtigkeit obiger Annahme, ferner wird durch die um 2,21 Minuten verringerte Blasedauer Zeit für weitere Chargen gewonnen und die Haltbarkeit der Converter und Böden erhöht. Festigkeitsproben bestätigen den Erfolg. Die Bekämpfung des so schädlichen Phosphor- und Sauerstoffeintritts in das Eisen kann also auf diese Weise erreicht werden. (Stahl u. Eisen 1896. 16, 56.) *nn*

Einrichtung zum Wegschaffen granulirter Schlacke.

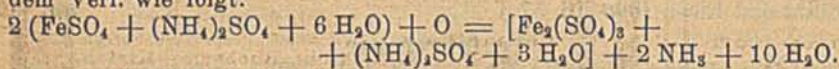
Ein Theil der Kosten eines Schmelzprocesses wird durch das Wegführen der Schlacken verursacht. Von den verschiedenen Methoden zur bequemen Beseitigung derselben, ist diejenige eine der besten, welche die Schlacke durch Einfließenlassen in einen Wasserstrom granulirt und gleichzeitig wegspült. Das Wegspülen der Schlacke ist aber nur dann möglich, wenn das Gerinne eine Steigung wie 1:12 bis 1:18 hat, was bei der Anlage mancher Oefen und der Entfernung von der Schlackenhalde nicht immer zugänglich ist. Field und Götzmann in Denver haben daher eine eigenartige Einrichtung construiert, die eine Art Becherwerk vorstellt. Die zerstäubte Schlacke, vermischt mit Wasser, wird von geräumigen Kästen aufgenommen, gehoben und über einem Trichter mit einem Abflussgerinne entleert. Durch einen Wasserstrahl wird das Entleeren unterstützt. Die Einrichtung ist ununterbrochen im Gange und ermöglicht leicht einen Wechsel des Ortes, wenn ein Schlackenplatz nicht mehr benutzt werden kann. (Eng. a. Mining Journ. 1896. 61, 63.) *nn*

Einige Ursachen der mangelnden

Uebereinstimmung bei Manganbestimmungen im Ferromangan.

Von Hanns v. Jüptner.

Verf. hat gezeigt, dass die Anwendung verschiedener Atomgewichtszahlen zur Berechnung des Manganhaltes erhebliche Differenzen hervorruft. Weitere Quellen für Differenzen liefert die Art der Titerstellung. Zur Titerstellung werden benutzt Oxalsäure, Eisendoppelsalz und Stahl von bekannter Zusammensetzung. Bei der Titration mit Oxalsäure bemerkt Verf., dass das im Anfang der Titration sehr langsam, später immer rascher eintretende Verschwinden der Chamäleonfärbung dadurch hervorgerufen wird, dass die Temperatur der Flüssigkeit durch die Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure erhöht wird und dass diese Oxydation erst bei höherer Temperatur rascher verläuft. Reichlicher Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und starkes Aufkochen der Oxalsäurelösung beschleunigt daher die Titration bedeutend. Bei Anwendung von Mohr'schem Salz ($\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) ergibt sich der Uebelstand, dass dasselbe oft erhebliche Mengen von Eisenoxyd enthalten kann, auch kann ein kleiner Theil des Ammoniaks durch fixe Basen vertreten sein. Bei der Titerstellung mit Stahlproben kann beim Lösen in Schwefelsäure unter Umständen 1 Th. des Metalles oxydirt werden, andererseits kann aber der gebundene Kohlenstoff reducirend auf das Chamäleon wirken. Den Titer des Chamäleons direct auf Mangan, als Mn_2O_4 gewogen, zu stellen, ist umständlicher und weniger genau. 7 Serien von Titerstellungen ergaben nun beim Vergleich: Die Titerstellung mit Oxalsäure liefert durchaus befriedigende Resultate; die mit metallischem Eisen ohne vorhergehende Reduction mit Zink ergab in den meisten Fällen zu hohe Resultate, in einigen Fällen aber (bei höherem Kohlenstoffgehalte) niederere Werthe. Nach erfolgter Reduction mit Zink treten Schwankungen in den Werthen ein gegenüber der Titerstellung mit Oxalsäure. Die Anwendung des Eisendoppelsalzes zur Titerstellung ist für genaues Arbeiten nur dann zulässig, wenn der Eisengehalt gewichtsanalytisch bestimmt und die Lösung des Salzes mit Zink reducirt wird. (Für das angewendete Zink ist natürlich die entsprechende Menge Permanganat abzuziehen.) Die Zersetzung und Verwitterung des Mohr'schen Salzes geschieht nach dem Verf. wie folgt:



Je nachdem nun das freigewordene Wasser in den Krystallen bleibt oder verdunstet, wird der Werth der Titerstellung schwanken. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1896. 44, 15.) *nn*

Ueber den englischen Kohlenbergbau. Von E. Gelhorn. (Glückauf 1896. 32, 23.)

Abteufen zweier Schächte mittelst des Pötsch'schen Gefrierverfahrens auf einer Kohlengrube der Compagnie Anzin in Frankreich. Von Saclier und Waymel. (Glückauf 1896. 32, 8.)

Ueber den Kupfererzbergbau im südwestlichen Theil der iberischen Halbinsel. (Glückauf 1896. 32, 13.)

Sicilianischer Schwefelbergbau. (Glückauf 1896. 32, 14.)

Salpeter in Afrika. (Glückauf 1896. 32, 15.)

Bergbau in Siam. (Glückauf 1896. 32, 15.)

Kohle in Nordwest-Corolina. Von William Phillips. (Eng. and Mining Journ. 1895. 60, 612.)

Die Zinkgruben zu Aurora (Missouri). Von H. K. Landis. (Eng. and Mining Journ. 1895. 60, 611.)

Behandlung von australischen Erzen. Von John Plummer. (Eng. and Mining Journ. 1895. 60, 610.)

Die Werke der Huanchaca-Compagnie, Bolivia. (Eng. and Mining Journ. 1895. 60, 608.)

Ueber das Gjers'sche Ausgleichungsverfahren. (Stahl u. Eisen 1896. 16, 61.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Eine elektrolytische

Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober.

Von W. B. Rising und Victor Lenher.

Zur Lösung des Zinnobers wird gewöhnlich Königswasser als am meisten geeignet betrachtet. Die nachherige Austreibung der Salpetersäure erfordert jedoch längere Zeit, und ausserdem ist dabei Verlust an Quecksilber zu befürchten. Verf. empfehlen deshalb als geeignetes, rasch wirkendes Lösungsmittel Bromwasserstoffsäure. Dieselbe bereiten sie durch Behandeln von Bromkalium mit Schwefelsäure von 56° Bó und Einleiten des Bromwasserstoffgases in Wasser. Zur Lösung des Sulfids wurde Bromwasserstoffsäure von constantem Siedepunkte, d. i. 49-proc., mit Wasser im Verhältniss von 1:4 verdünnt und in möglichst geringem Ueberschusse angewendet. Nach Abstumpfen der überschüssigen Säure mit Kalilauge und Zusatz von überschüssigem Cyankalium elektrolysirt man die Lösung mit einem Strom von 0,025 A. Alles Quecksilber scheidet sich auf der Platinsehale, welche als negative Elektrode dient, ab. Die Belegzahlen sind genau. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1896. 18, 96.) *z*

Elektrolytische Silberreinigung.

Von Georg Faunce.

Während die 1886 von der Pennsylvania-Lead-Company errichtete Anlage zur Refinement von Silber nach dem Möbius-Process die einzige in Amerika war, ist jetzt eine zu Pinos Altos in Mexico angelegt, eine andere ist in St. Louis fertiggestellt. Erstere arbeitet seit 1886 ununterbrochen; mit 84 Bädern gewinnt man 1244 kg Silber täglich. Die Pennsylvania-Bleiwerke stellen reines Blei zur Bleiweissfabrikation her; die Bleibarren, die westlich vom Mississippi kommen, enthalten alle mehr oder weniger Silber oder Gold. Die Entsilberung findet wie gewöhnlich mit Zink statt. Man kauft auch jetzt noch Silber von den Amalgamirmühlen und Silbersulfid von den Laugereierwerken. Das Silber wird dann im Kuppelofen soweit gereinigt, dass die Verunreinigungen (Blei, Kupfer, Wismuth) nicht mehr wie 2 Proc. betragen, andernfalls hat man Unannehmlichkeiten durch Anhäufung der Nebenproducte im Elektrolyten und Schwierigkeit, ein reines Product zu erzielen. Aus der Kuppel giesst man direct Platten von $45 \times 25 \times 1,3$ cm Dimension und 13—15 kg Gewicht als Anode; die Kathoden sind dünne Bleche aus reinem Silber gewalzt, 33×55 cm gross und ca. 2 mm dick. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Silber- und Kupfernitrat in verdünnter Salpetersäure; $\frac{1}{2}$ —1 Proc. freie Salpetersäure genügt, um der Abscheidung von Kupfer vorzubeugen. In jeder Zelle wechseln 4 Kathoden mit 3 Anoden; der Abstand beträgt 43 mm. Jede Anode hängt in einem Musselin-Sack, der das ungelöst gebliebene Metall in Form von schwarzem Schlamm aufnimmt. Es ist dies das gesammte Gold und Wismuth, der grösste Theil des Bleies, als Superoxyd, zusammen mit etwas Silber und Kupfer. Unter diesem System von Anoden, Säcken, Kathoden ist auf einem Rahmen ein Tuch ausgespannt auf dem sich das Silber sammelt. Letzteres wird durch hölzerne Kratzer, die die Kathode gabelförmig umfassen, abgestreift. Dieses maschinell betriebene Rüttelwerk verhindert gleichzeitig Kurzschlüsse, erhält die Lauge in Bewegung und vermeidet die Polarisation. Man benützt eine Stromdichte von 18 Ampère pro Quadratfuss (= 0,093 qm) Kathodenfläche; diese ist im Vergleich zur Kupfer-Elektrolyse sehr hoch, es wird damit beabsichtigt, lose Krystalle zu erzielen und keine zusammenhängende Haut. Zur Bedienung der ganzen Anlage sind nur 3 Mann nöthig. Das Silber wird aus jedem Tank jeden zweiten Tag entnommen; das Gold einmal in der Woche. Das ausgeschiedene Silber wird mit heissem Wasser (zur Entfernung des Kupfers) gewaschen, in grossen mit Naturgas geheizten Graphitretorten, die 560 kg fassen, geschmolzen, und ist dann 999 bis 999,5 fein. Der Goldschlamm wird ebenfalls geschmolzen granulirt und mit Säure geschieden und ergibt Gold von 996 bis 998 Feinheit. Trotz des Gehaltes des Elektrolyten an 4—5 Proc. Kupfer und etwas Blei, scheidet sich das Silber absolut rein ab, nimmt die Menge weiter zu, so fällt man das Silber mit Salz aus den Laugen aus. Bei starkem Kupfergehalte der Anoden gelang es nicht, münzgerechtes Silber auszubringen; Möbius will das jetzt auf der mexikanischen Anstalt aus Legirungen mit ca. 40 Proc. Kupfer fertig bringen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1896. 44, 30.) *nn*