Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 24. October 1896. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 86.) No. 25. 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).

2. Anorganische Chemie.

Ueber das freie Hydrazin.

Von Lobry de Bruyn.

Bei der Darstellung des freien Hydrazins ging Verf. vom Hydrazinsulfat aus, dessen wässerige Lösung durch eine äquivalente Menge Kalilauge zersetzt und hierauf der Destillation unterworfen wird, bis das Uebergegangene 1—2 Proc. Hydrazin enthält. Den Rückstand versetzt man mit gewöhnlichem Alkohol, destillirt, nachdem das Kaliumsulfat abfiltrirt wurde, zunächst den Alkohol ab, fährt sodann mit Destilliren fort und sammelt alle Fractionen, welche bei wenigstens 115° übergingen, um dieselben bei einem Drucke von 100—150 mm noch einmal zu fractioniren. Das so erhaltene Hydrazinhydrat, das genügend rein ist, wird in kleinen Portionen von 5 ccm unter Kühlung des Gefässes in einen Ueberschuss von Baryumoxyd, das sich in einem langhalsigen, am Ende rechtwinklig gebogenen, mit dem Kühler verbundenen Kolben befindet, eingetragen und das Gemisch zunächst einige Stunden im Glycerinbade auf 110—120° erhitzt und alsdann unter einem Drucke von 150—100 mm, welchen man schliesslich auf 40—50 mm vermindert, destillirt. Zur Vermeidung einer Oxydation leitet man trockenen Wasserstoff durch den Apparat. Um das so gewonnene, noch 3 bis 4 Proc. Wasser enthaltende Hydrazin zu reinigen, wird es noch einmal mit Baryumoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt und hierauf unter einem Drucke von 200—150 mm destillirt und direct in mit Wasserstoff gefüllten Röhren mit engem Halse aufgefangen. Der so erhaltene Körper ist das analysenreine Hydrazin, Schmelzp. +1,4°, dessen Siedepunkt in einer Wasserstoffatmosphäre unter einem Drucke von 71 mm bei 56°, bei 113,5° unter einem Drucke von 761,5 mm liegt. Das spec. Gewicht beträgt 1,014 bei 15°. Mit Methyl- und Aethylalkohol ist das Hydrazin in jedem Verhältnisse mischbar; auch löst es verschiedene Salze. Ammoniaksalze werden von Hydrazin zersetzt. Der Körper selbst ist sehr beständig, und beim Erhitzen auf 350° tritt kaum eine merkliche Zersetzung ein. Als Zersetzungsproducte des in luftleeren Röhren erhitzten Hydrazins treten Stickstoff, Wasserstoff u. Ammoniak auf. Hydrazin ist ein stark reducirend wirkender, sehr reactionsfähiger Körper. So entflammt derselbe in einer Chloratmosphäre; auch Schwefelpulver greift die Base stark an, wobei Schwefelwasserstoff, Ammoniak und freier Stickstoff entstehen. Wird Hydrazin mit Natrium in Berührung gebracht, so tritt nach einigen Minuten eine heftige Reaction ein; hierbei entweichen Ammoniak und Wasserstoff, während sich braune Flocken abscheiden, die noch nicht näher untersucht wurden. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. *1896.* 15, 174.) *st*

Industrie der seltenen Erden.

Monazit ist wesentlich ein Cer-, Lanthan-, Didymphosphat, welchem schwankende Mengen Thorit (Thoriumsilicat) beigemengt sind. Im brasilianischen Monazit soll der Thorerdegehalt 7,6 Proc. betragen, in der Handelswaare ist er aber nur 2,5—3,5 Proc. Da zur Zeit nur die Thorerde das Werthvolle ist, so sind Versuche im Gange, die bei der Gewinnung des Thoriums erhaltenen ziemlich reinen Gemische von Cer-, Lanthan- und Didymsalzen für die Industrie verwerthbar zu machen. O. N. Witt hat mit Cer operirt und gefunden, dass dieses sich für die Glasindustrie eignen dürfte, indem Gläser mit 1 Proc. Cerdioxyd schöne gelbe Farbe annehmen. Die Farbe ist feuerbeständig und ändert sich auch bei Weissgluth nicht; ein höherer Zusatz giebt bräunliche Färbung. Diese Cergläser, abgeschreckt und gemahlen, eignen sich vielleicht für Malerfarbe. Cer als Zusatz zu Glasuren auf Steingut oder Porzellan hat keine Aussicht auf Erfolg, da nur blassgelbe oder farblose Silicate entstehen. Cersalze geben interessante Beizen für die Farbstoffe der Alizaringruppe. (Stahl und Eisen *1896.* 16, 745.) *nn*

3. Organische Chemie.

Ueber die Condensation nach Claisen.

Von J. Boëseken.

Verf. hat die Condensationsmethode von Claisen mittelst Natriumäthylat auf substituirte Essigäther anzuwenden versucht und hat zu diesem Zwecke Propionsäure-, Phenylessigsäure-, Dimethylessigsäure- sowie Trimethylessigsäureester mit dem Alkoholat und Essigäther behandelt, wobei jedoch nur in einem Falle, bei der Anwendung von Propionsäureester, ein Resultat erhalten wurde, ein Körper vom Siedepunkt 192°, welcher entweder Propionylessigester $CH_3-CH_2.CO.CH_2COOC_2H_5$ oder Acetpropionsäureester $CH_3CO.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.COOC_2H_5$ ist. Aus der theilweisen Löslichkeit des dargestellten Methylderivates in Alkali vermuthet Verf. ein Gemenge von beiden Isomeren. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. *1896.* 15, 161.) *st*

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die neutralen aliphatischen Nitramine.

Von A. Franchimont und H. van Erp.

Wie die neutralen aliphatischen Nitramine, so werden auch verschiedene Nitraminderivate durch Alkali, sogar schon beim Lösen in Barytwasser, unter Bildung von salpetriger Säure zerlegt. Hierzu gehören Nitrohydantoin und sein Methylderivat, sowie Nitrolactylharnstoff; keine Bildung von salpetriger Säure unter entsprechender Behandlung wurde beim Nitroacetonylharnstoff, beim Aethylendinitroharnstoff beobachtet. Demnach scheint es zur Entstehung von salpetriger Säure aus Nitraminen erforderlich zu sein, dass wenigstens ein Wasserstoffatom an das mit der Nitramingruppe verkettete Kohlenstoffatom gebunden ist. Ebenso scheint die Bildung der salpetrigen Säure in der Kälte durch die mit demselben Kohlenstoffatom verbundene CO-Gruppe bedingt zu sein. Erp's Annahme, dass bei dieser Zersetzung der Nitramine durch Alkali zunächst ein Imin entstehe, welches durch Addition von Wasser in ein primäres Amin und Formaldehyd übergeht, wurde experimentell bestätigt. Zu diesem Zwecke wurde das Butylmethylenimin $C_4H_9.N=CH_2$ dargestellt, indem man das Butylamin mit Formaldehyd in Wechselwirkung brachte. Der als Zwischenproduct wahrscheinlich auftretende Butylaminmethylalkohol von der Formel $C_4H_9NH.CH_2OH$ wurde einige Stunden mit Aetzkali in Berührung gebracht und hierauf destillirt. Das Butylmethylenimin bildet eine Flüssigkeit, welche bei 10—12 mm Druck bei 146—148° übergeht. Bei der Reduction mit Natrium liefert der Körper normales Butylamin, ferner wahrscheinlich Butylmethylamin. Beim Erhitzen des Imins mit Aetzkali und nachheriger Destillation des Reactionsproductes, wobei man eine Säure vorlegte, konnten im Destillate Ameisensäure, Formaldehyd und Butylamin nachgewiesen werden, ein Beweis für die von den Verf. aufgestellte Annahme, dass neutrale aliphatische Nitramine beim Erhitzen mit Alkali in ein Imin und in salpetrige Säure zerlegt werden, wobei aus dem Imin unter Aufnahme von Wasser das primäre Amin und der Aldehyd entsteht. Eine andere Deutung der Einwirkung von Alkali auf diese Nitramine wäre die, dass Alkalinitrit und ein Dialkylhydroxylamin entstehe. Letzteres könnte sich in Wasser und das Imin spalten oder durch moleculare Umlagerung den Aldehyd und ein primäres Amin liefern. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. *1896.* 15, 165.) *st*

Einwirkung des Chloroforms auf Stärke.

Von F. Musset.

Versetzt man eine Chlorzinkstärkelösung mit etwas Chloroform und lässt etwa 3 Monate lang stehen, so ist die Stärke in Dextrin übergegangen. Die Flüssigkeit reagirt nicht mehr auf Spuren von Jod. (Pharm. Central-H. N. F. *1896.* 17, 587.) *s*

Ueber die Darstellung von Phenylacetylen.

Von A. Hollemann.

Eine gute Ausbeute an Phenylacetylen liefert nachstehendes Verfahren: 3,5 g Phenylpropiolsäure werden in 15 ccm Anilin gelöst und langsam destillirt, wobei Kohlensäureentwickelung eintritt. Das Destillat giesst man in überschüssige verdünnte Salzsäure, extrahirt das abgeschiedene Oel mit Aether und erhält den Körper beim Verdunsten der Lösung. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. *1896.* 15, 157.) *st*

Ueber das Oxalenmonamidoxim und das Hydroxyloxamid.

Von A. Hollemann.

Die Vermuthung Schiff's, dass Oxalenamidoxim und das von ihm beschriebene Hydroxyloxamid identisch seien, ist nach dem Verf., welcher ein verschiedenes Verhalten beider Körper gegen Essigsäure und Benzoylchlorid beobachtete, unrichtig. Auch die von Schiff für seine Ver-

bindung vorgeschlagene Formel $H_2N.CO.CONHOH$ ist desshalb unwahrscheinlich, weil Hydroxyloxamid, entgegen anderen Hydroxylaminderivaten, kaum reducirend wirkt, ferner weil die Acetyl- und Benzoylverbindung stark sauren Charakter zeigt. Verf. hält beide Körper für stereoisomer und die Formel $COOH.C\begin{smallmatrix}NOH\\NH_2\end{smallmatrix}$ für vollständig übereinstimmend mit den Eigenschaften dieser Körper, und zwar wäre die Verbindung des Verf. die Synform, der von Schiff beschriebene Körper die Antiform:

$$\begin{array}{c} HOOC-C-NH_2 \\ \| \\ HON \end{array} \qquad \begin{array}{c} HOOC-C-NH_2 \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Syn-oxalenamidoxim. Anti-oxalenamidoxim.

Mit dieser Annahme steht die Zersetzung der Synform unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Cyanamid und Kohlensäure, sowie die Bildung von Kohlensäure und Harnstoff bei der Zersetzung der Antiform im Einklang. Auch die bei einer Zersetzung des Acetylderivates des Hydroxyloxamides von Schiff beobachtete Cyanursäure kann durch moleculare Umlagerung aus der Formel des Verf. erklärt werden. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas *1896*. 15, 148.) *st*

Ueber Digitoxin.

Von H. Kiliani.

Das Digitoxin Schmiedeberg's, welches von der Firma E. Merck in den Handel gebracht wird, wird vom Verf. als Glykosid erwiesen. Es kann aus den Extracten der Blätter mittelst Aether gewonnen werden. Das Digitoxin $C_{31}H_{50}O_{10}$ wird in alkoholischer Lösung durch Salzsäure gespalten in Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$ und einen Zucker Digitoxose $C_9H_{18}O_6$. Diese Formeln sind jedoch noch bestimmter zu erweisen. Die Untersuchung der Digitalissamen auf einen Gehalt an Digitoxin ergab ein negatives Resultat. Dieselben enthalten in relativ reichlicher Menge Digitogenin. (Arch. Pharm. *1896*. 234, 481.) *s*

Alkaloide von Corydalis cava.

Von H. Ziegenbein.

E. Schmidt beobachtete schon früher[1]), dass das Corydalin in seinem Verhalten gegen Jod eine solche Aehnlichkeit mit dem Hydroberberin und dem Canadin zeigte, dass auf directe chemische Beziehungen zwischen den Corydalis- und den Berberisalkaloiden zu schliessen war. Verf. hat nun die Reaction näher studirt und gefunden, dass hierbei dem Corydalin, ebenso wie dem Canadin und dem Hydroberberin vier Atome Wasserstoff entzogen werden:

$$\underset{\text{Canadin, Hydroberberin}}{C_{20}H_{21}NO_4} + 4\,J = 3\,HJ + \underset{\text{Berberinhydrojodid}}{C_{20}H_{17}NO_4.HJ}$$

$$\underset{\text{Corydalin}}{C_{22}H_{27}NO_4} + 4\,J = 3\,HJ + \underset{\text{Dehydrocorydalinhydrojodid}}{C_{22}H_{23}NO_4.HJ}$$

Das jodwasserstoffsaure Dehydrocorydalin bildet kleine, hellgelbe, glänzende Nadeln, mit 2 Mol. Krystall-Wasser. Das salzsaure Dehydrocorydalin $C_{22}H_{23}NO_4.HCl + 4\,H_2O$ lässt sich aus dem Hydrojodide leicht erhalten, indem man letzteres in verdünnter alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure längere Zeit mit feuchtem Chlorsilber kocht. Aus dem Filtrate scheidet es sich beim Erkalten in gelben Blättchen ab. Das freie Dehydrocorydalin wurde bisher nur in geringer Menge in gelben Krystallen erhalten. Durch nascirenden Wasserstoff wird es wieder in eine farblose Base verwandelt, die wie das Corydalin bei 135° schmilzt, aber ein anderes Golddoppelsalz liefert. Die Untersuchung ergab ferner, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung sowohl Berberin als Corydalin Hemipinsäure liefern, wie auch bereits Dobbie und Lauder[2]) bei der weiteren Oxydation der Corydalinsäure ebenfalls Hemipinsäure erhalten haben. Das Corydalin und ebenso das Dehydrocorydalin enthält 4, das Berberin 2 Methoxylgruppen und wahrscheinlich eine Oxymethylengruppe, wonach die Formeln für Dehydrocorydalin und Berberin vielleicht zu schreiben sind: $C_{17}H_9N(O.CH_3)_2\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2$ Berberin, $C_{18}H_{11}N(O.CH_3)_4$ Dehydrocorydalin. Es wurden vom Verf. ausser dem Corydalin noch folgende krystallisirbare Basen: Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4$, Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$ und Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ aus den Corydalisknollen dargestellt. (Arch. Pharm. *1896*. 234, 492.) *s*

Bildung von Pyrazolonderivaten aus Chlorfumarsäure. Von Siegfried Ruhemann. (Journ. Chem. Soc. *1896*. 69, 1394.)

Ueber ein Verfahren der Synthese von Aldehyden und aromatischen Säuren vermittelst Aluminiumchlorid. Von L. Bouveault. (Bull. Soc. Chim. *1896*. 3. sér. 15, 1014.)

Ueber zwei Isomere des Anethols. Von Charles Moureu. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[3]) mitgetheilt worden. (Bull. Soc. Chim *1896*. 3. sér. 15, 1021.)

Einwirkung der *o*-Aminbenzoësäure auf Trichlorchinon. Von Charles Astre. (Bull. Soc. Chim. *1896*. 3. sér. 15, 1027.)

[1]) Arch. Pharm. *1896*. 232, 145.
[2]) Chem.-Ztg. *1894*. 18, 1954.
[3]) Chem.-Ztg. *1896*. 20, 579.

Ueber Trioxyphenylendisulfid. Von P. Genvresse. (Bull. Soc. Chim. *1896*. 3. sér. 15, 1038.)

Ueb. die Condensation des Benzaldehydes mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine. Von Br. Lachowicz. (Monatsh. Chem. *1896*. 17, 343.)

Ueb. Corydalisalkaloide. Von E. Schmidt. (Arch. Pharm. *1896*. 234, 489.)

4. Analytische Chemie.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Nickels.

Von Goutal.

Verf. gelangt bei seiner Prüfung über den Werth der verschiedenen volumetrischen Methoden der Nickelbestimmung zu folgendem Ergebnisse: Das alte Mohr'sche Verfahren, welches auf der Abscheidung des Nickels mittelst Brom bei Gegenwart von Cyankalium und nachheriger Titration des Nickelsesquioxydes beruht, eignet sich sehr gut bei Mineralien und metallurgischen Producten. Die Methode von Th. Moore, bei welcher das Nickel unter Anwendung von Ferrocyankupfer oder von Jodsilber mit Cyankalium titrirt wird, giebt bei stricter Innehaltung der Vorschriften, und falls nur Spuren Kobalt zugegen sind, gute Resultate. Die Verfahren, bei welchen zunächst das Kobalt, sei es durch Phosphorsalz oder durch Ammoniummolybdat oder endlich mittelst Nitrosonaphtol, abgeschieden wird, sind complicirt, liefern jedoch in geübter Hand exacte Zahlen. Die Methode nach Fleischer sammt deren Verbesserungen, nach welcher zunächst Nickel und Kobalt, und aus einer anderen Lösung nur Kobalt als Sesquioxyde gefällt und dann mittelst Ferrosulfatlösung oder arseniger Säure bestimmt werden sollen, geben wegen nicht constanter Zusammensetzung des Kobaltoxydes keine befriedigenden Resultate. Auch die Titration einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung mit Schwefelkalium, sowie die Abscheidung des Metalles mit titrirter Oxalsäurelösung und Zurücktitriren des Ueberschusses von letzterer mit Permanganat ist nicht empfehlenswerth, da Nickelsulfid etwas in Ammoniak löslich, Nickeloxalat aber nicht ganz unlöslich ist. Bessere Resultate werden nach der Methode von Claassen erhalten, welcher das Nickel mittelst oxalsaurem Kalium und Essigsäure abscheidet, den Niederschlag mit Salzsäure aufnimmt und mit Permanganat titrirt. (Ann. Chim. anal. appliq. *1896*. 1, 305.) *st*

Die Farbenreaction verschiedener Oele mit Molybdänschwefelsäure.

Von K. Dieterich.

Van Engelen empfiehlt[4]) in Schwefelsäure gelöstes molybdänsaures Natrium zum Nachweise von Arachisöl, welches damit eine stark purpurne Färbung geben soll. Aus den Versuchen des Verf. ergiebt sich, dass nur frischere Arachisöle diese Reaction geben, während ältere Oele sich wie eine Unzahl anderer Oele verhalten, sich also auf obige Weise davon nicht unterscheiden lassen.

Gegenüber der Behauptung van Engelen's, dass Mandelöl die rothviolette Färbung nicht zeige, konnte Verf. feststellen, dass dem D. A.-B. III entsprechendes Mandelöl dieselbe — wenn auch nicht ganz so intensive — Farbenreaction wie Arachisöl giebt. Ebensowenig erwies sich die Behauptung v. E.'s zutreffend, mit angegebener Reaction lasse sich die Gegenwart von Arachisöl im Olivenöle nachweisen. (Pharm. Central-H. N. F. *1896*. 17, 609.) *s*

Eine neue, für die analytische Praxis geeignete Methode der quantitativen Isolirung von Alkaloiden.

Von C. Kippenberger.

Die Bestimmungsweise des Verf. gründet sich auf die Löslichkeit des durch Jodjodkalium abgeschiedenen Alkaloides in Aceton. Operirt wird hierbei in folgender Weise: Die aus dem Untersuchungsobjecte auf irgend eine Weise erhaltene Lösung des Alkaloides neutralisirt man, oder macht sie schwach alkalisch und fügt eine wässerige Jodjodkaliumlösung, welche 12,7 g Jod und 60 g Jodkalium in 1 l enthält, hinzu. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf einem Asbestfilter gesammelt und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in wenig Aceton gelöst. Der erhaltenen Lösung setzt man zunächst Alkalihydroxyd hinzu, dann übersättigt man mit einer Säure und vermischt mit Wasser. Die jetzt kaum gefärbte Flüssigkeit wird zur Verdunstung des Acetons schwach erwärmt, hierauf zur Bindung des Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und, nachdem man mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht hat, mit Aether oder einem anderen Lösungsmittel das Alkaloid ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Alkaloidmenge wird zweckmässig zur Controle titrirt. Nach diesem Verfahren wurden Alkaloide sowohl aus Leichen, als auch aus Vegetabilien und Extracten isolirt. Liegt ein Pflanzenpulver oder ein Extract vor, so wird die wässerige Lösung mit Jodjodkalium behandelt; den mit Aceton aufgenommenen Niederschlag schüttelt man nach dem Alkali- und Säurezusatze mit niedrig siedendem Petroläther aus, um noch vorhandene Verunreingungen zu entfernen, und behandelt die Flüssigkeit in der angeführten Weise weiter. (Ztschr. anal. Chem. *1896*. 35, 407.) *st*

[4]) Chem.-Ztg. *1896*. 20, 440.

Die Benutzung von Jodlösungen zum Zwecke der titrimetrischen Werthbestimmung von Alkaloidlösungen.

Von C. Kippenberger.

Verf. hat seine Versuche über volumetrische Bestimmung der Alkaloide fortgesetzt und ist hierbei zu folgenden Resultaten gelangt: Alkaloide kann man mit wässeriger Jodjodkaliumlösung nur dann sicher titrimetrisch bestimmen, wenn die Jodlösung jedesmal gegen die wässerige Lösung des Alkaloides eingestellt wird; denn die Umsetzung von Alkaloid und Jodlösung verläuft nicht in der früher angenommenen Weise: $Alk.\,HCl + KJ + J_2 = Alk.\,HJ.J_2 + KCl$, sondern der Jodverbrauch ist ein grösserer. Nur bei Strychnin und Brucin sowie bei Morphin zeigte sich bis jetzt bei Anwendung einer grösseren Menge Jodkalium, dass der Verbrauch von 1 Aequivalent Jod 1 Mol. Alkaloidsalz entspricht. Morphin wird jedoch zweckmässiger unter Zusatz von Bromkalium, welches man in fester Form der neutralen Alkaloidlösung hinzusetzt, bis bei dessen Lösung Abscheidung eines schneeflockigen Niederschlages eintritt, titrirt. Auch Chinin lässt sich unter Zusatz von Bromsalz und einem geringen Ueberschusse der Jodlösung scharf bestimmen. Sämmtliche Alkaloide können auch in der Weise genau titrirt werden, dass man dieselben in einer abgemessenen Menge Salzsäure von bekanntem Gehalte löst, dann mit der der Salzsäure äquivalenten Menge Jodsilber und mit Jodlösung versetzt. Schon nach 2—3 Minuten kann man filtriren und den Jodüberschuss titriren. Die Jodsilberlösung wird aus 1 g Silbernitrat, 10 g Jodkalium und 20 ccm Wasser hergestellt. Für die hinzuzufügende Menge Jodsilber ergiebt sich bei Anwendung von Salzsäure der Factor 4,7. (Ztschr. anal. Chem. *1896*. 35, 422.) *st*

6. Agricultur-Chemie.

Zuckerrohr aus Samen.

Von Hart.

Obwohl man zugestehen muss, dass die bisherigen Ergebnisse der Samenzucht wenig befriedigende sind, so glaubt Verf. dennoch, dass die Aufzucht neuer und guter Varietäten ihre Zukunft hat, wenn auch die Arbeit ausserordentlich viel schwieriger, langsamer und mühevoller vor sich gehen dürfte, als dies anfangs den Anschein hatte, und jedenfalls noch Jahre lang dauern wird. (Sugar Cane *1896*. 28, 430.) λ

Bekämpfung der Herz- und Trockenfäule der Rüben.

Von Frank.

Verf. wendet sich gegen den Einspruch der sächsischen Landwirthschaftskammern wider seine bekannten Vorschläge, und weist denselben als unbegründet und auf Missverständnissen und Irrthümern beruhend, entschieden zurück. (Blätter f. Rübenbau *1896*. 3, 225.) λ

7. Physiologische, medicinische Chemie.

Beiträge zur Physiologie der Keimung.

Von J. Grüss.

Verf. beschreibt zunächst eine neue Methode zur Erkennung diastatischer Enzyme im pflanzlichen Gewebe mittelst Guajak-Wasserstoffsuperoxyd. Aus den weiteren Untersuchungen ergiebt sich kurz, dass bei der Keimung in den Endospermzellen Fermente entstehen; ausserdem werden solche in gewissen Fällen vom Scutellum secernirt. Die in den Endospermzellen erzeugten Fermente führen die Stärke in Maltose und Isomaltose über, welche durch die vom Schildchen secernirten Fermente weiter in Dextrose gespalten werden. Doch können die letzteren auch nebenher beim Abbau der Stärke mithelfen. Dass Mangel an löslichen Kohlenhydraten die Absonderung anregt, ist sehr wahrscheinlich; ob aber die Anwesenheit derselben diese Thätigkeit zum Stillstand bringt, ist noch fraglich. Die Aleuronschicht kann zwar auch Fermente absondern, was jedoch eine nebensächliche Bedeutung hat, vielleicht ausgenommen beim Mais, wo aus ihr sowohl wie aus den Pallisadenzellen möglicherweise die Glukose secernirt wird. Bei der Keimung nimmt die Fermentmenge im gesammten Endosperm beständig zu. Durch die Anhäufung der Inversionsproducte wird die Fermenteinwirkung auf die Reservestoffe herabgesetzt. Zum Schlusse bespricht Verf. noch die Einwirkung der Diastase auf verschiedene Cellulosen; er fand, dass diejenigen Cellulosen, welche durch verdünnte Säuren leicht hydrolytisch gespalten werden, d. h. in Folge von Wasseraufnahme in gewisse Zuckerarten übergehen, auch durch die im Malz enthaltenen Fermente in dieser Weise verändert werden. (Journ. Landwirthsch. *1896*. 25, 385.) ω

Stickstofffreie Mikroorganismen und Enzyme?

Von Claudio Fermi.

Verf. ist auf Grund sorgfältiger Untersuchungen zu dem Resultate gelangt, dass eine Anzahl Mikroorganismen, besonders der Saccharomyceten, Oidien und Hyphomyceten, auf ganz stickstofffreien Nährböden gewachsen, sich gegen die Lassaigne'sche Probe negativ verhielten, dass einige von ihnen auch unter solchen Umständen Enzyme bilden, die dann gleichfalls nach der erwähnten Probe stickstofffrei erschienen. (Centralbl. Bakteriol. *1896*. 2. Abth. 2, 505.)

Die interessanten Untersuchungen berücksichtigen leider nicht die Thatsache, dass die Lassaigne'sche Reaction in ihrer gewöhnlichen Form für schwefelhaltige Substanzen nicht anwendbar ist. *sp*

Ueber die Resorption gelöster Eiweissstoffe im Dünndarm.

Von Georg Friedländer.

Die Versuche des Verf. mit verschiedenen Eiweisslösungen, Eiereiweiss und Serumalbumin, salzsaurem Myosin, Säureeiweiss, Alkalialbuminat, Pepton, Albumosen und Milch, thun abermals dar, dass es sich bei der Aufnahme des Eiweiss, sowie anderer Stoffe in die Säfte nicht um einen rein physikalischen Vorgang, d. h. um eine Osmose, wie bei einem Austausch von Wasser und reiner Kochsalzlösung durch eine todte Membran hindurch, handeln kann. Es wurde im Mittel in Proc. resorbirt:

Von Caseïn	0	von Alkalialbuminat	69
„ salzsaurem Myosin	0	„ den Albumosen	72
„ Säureeiweiss	0	„ Pepton	91.
„ Eiereiweiss u. Serumalbumin	21		

Ausser dem in Wasser löslichen Eiereiweiss und Serumalbumin traten also die in Wasser so leicht löslichen Albumosen und das Pepton in groser Menge in die Säfte über, ebenso das Alkalialbuminat. (Ztschr. Biol. *1896*. 33, 264.) ω

Ueber die Bedeutung der Schilddrüse und ihrer Nebendrüsen für den Organismus.

Von L. Blumreich und M. Jacoby.

Die Verf. begannen im Herbste 1894 an einer grösseren Thierreihe das Experiment der Thyreoidektomie in verschiedener Variation vorzunehmen, um die Thiere während ihrer weiteren Lebensdauer klinisch zu beobachten und nach dem Tode verschiedene Organe pathologisch-anatomisch zu studiren. Sie haben gefunden, dass keine histologische Verwandtschaft zwischen der Schilddrüse und den Nebendrüsen des Kaninchens besteht; eine genetische Beziehung dieser Gebilde ist noch durchaus zweifelhaft. Die Zurücklassung oder Mitentfernung der Nebendrüsen bei der Thyreoidektomie hat keinen Einfluss auf die Lebensprognose der Thiere. In allen Fällen vermissten die Verf. eine Hypertrophie der zurückgelassenen Nebendrüsen und einen über die Norm hinausgehenden Gefässreichthum. Eine Umwandlung der Schilddrüsengewebe findet nicht statt; Verf. sprechen daher den Nebendrüsen des Kaninchens eine directe physiologische Beziehung zur Schilddrüse ab. Nur die Abtragung der Schilddrüse selbst ist bei der Thyreoidektomie ausschlaggebend. — Zwischen Thymus und Schilddrüse besteht ein Grad physiologischer Verwandtschaft. Dieser Grad ist nicht erschöpft in dem Einflusse, den die Schilddrüse auf die Grösse der lymphoïden Apparate im Allgemeinen hat, sondern es ist noch ein höherer Grad von Verwandtschaft vorhanden. Keineswegs aber sind Anhaltspunkte dafür da, dass Schilddrüse und Thymus Organe gleicher oder ähnlicher Natur sind, und dass die Thymus für die Schilddrüse vicariirend eintreten kann. Die Wirkung der Schilddrüse besteht wahrscheinlich in der Ueberführung einer giftigen in eine ungiftige Substanz; vielleicht wird Jod in Thyrojodin umgewandelt. (Arch. Physiol. *1896*. 64, 1.) ω

Ueber den Gaswechsel der Tropenbewohner etc. Von C. Eykman. (Arch. Physiol. *1896*. 64, 57.)

Ernährungsversuche mit Drüsenpepton. Von Alex. Ellinger. (Ztschr. Biolog. *1896*. 33, 190.)

8. Pharmacie. Pharmakognosie.

Einwirkung von Eisenchlorid auf Quecksilber.

Von P. Süss.

Laurenz hatte zur Darstellung von Quecksilbersalbe die Tödtung des Quecksilbers durch Schütteln mit einer gewissen Menge Eisenchloridlösung empfohlen. Es bildet sich, wie Verf. gefunden hat, hierbei jedoch Calomel, entsprechend der Gleichung: $Hg_2 + Fe_2Cl_6 = Hg_2Cl_2 + 2\,FeCl_2$. Zur Darstellung einer vorschriftsmässigen Quecksilbersalbe ist das Verfahren somit nicht verwendbar. Dagegen glaubt Verf., dass dies Verhalten des Eisenchlorids sich vielleicht zur fabrikmässigen Gewinnung von Calomel verwerthen lässt. Bei Anwendung der Centrifuge und des Florsiebes dürfte eine Reingewinnung des Calomels zu erzielen sein. (Pharm. Central-H. N. F. *1896*. 17, 547.) *s*

Urea pura.

Von M. Klar.

Harnstoff findet jetzt wieder therapeutische Verwendung. Die technische Darstellung lässt folgende Verunreinigungen als möglich erscheinen: Ferro- u. Ferricyanverbindungen und fremde Salze; Carbonate, Sulfate; Chloride, Cyanide, Cyanurate, Cyanate; Sulfide, Sulfite und Thiosulfate (einer unreinen Potasche entstammend); Salpeter- und Oxalsäure (wenn der Rohharnstoff behufs Reinigung durch eine dieser Säuren gefällt wurde); Biuret (durch Festbrennen beim Eindampfen entstehend); Metalle. — Reiner Harnstoff hat nach dem Verf. folgenden Bedingungen

zu genügen: 1. Rein weisse Nadeln oder quadratische Prismen, leicht in Wasser mit neutraler Reaction löslich, desgl. in 20 Th. absolutem Alkohol. Schmelzp. 132—133°. 2. Muss auf Platinblech ohne Rückstand verbrennen. 3. Die wässerige Lösung 1:20 darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden und mit Silbernitratlösung innerhalb 3 Minuten höchstens eine schwache Opalescenz zeigen, die weder durch Salpetersäure verschwinden, noch beim Erwärmen eine dunklere Färbung annehmen darf. 4. Die wässerige Lösung 1:20 mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Natronlauge erwärmt und dann mit Salzsäure angesäuert, darf eine Grün- oder Blaufärbung nicht zeigen. 5. Prüfung auf Salpetersäure in bekannter Weise mit conc. Schwefelsäure und Eisenvitriollösung; auf Oxalsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak. 6. 10 ccm der wässerigen Lösung dürfen auf Zusatz von einigen Tropfen Kupfervitriollösung und etwas Natronlauge keine zwiebelrothe oder violette Färbung (Biuretreaction) zeigen. 7. Schwefelammonium darf die Harnstofflösung nicht verändern. Verf. hat 5 verschiedene Handelspräparate in obiger Weise untersucht, aber nur ein Präparat angetroffen, welches bis auf eine geringe Spur Chlor rein war. (Pharm. Central-H. N. F. *1896.* 17, 550.) *s*

Zanzibar-Copal.

Von Stephan.

Zanzibar-Copal besteht nach der Untersuchung des Verf. aus Trachylolsäure 80, Isotrachylolsäure 4, Resene 6, Bitterstoff u. ätherisches Oel 9,5 und Verunreinigungen 0,4 Proc. Die Trachylolsäure $C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2$ ist eine Oxydicarbonsäure, ein weisses, in Alkohol vollständig lösliches Pulver. Die Isotrachylolsäure bildet ein in Alkohol lösliches Bleisalz, wodurch es von dem unlöslichen Bleisalze der ersteren Säure getrennt werden kann. Das Harz enthält zwei verschiedene Resene der Formel $C_{25}H_{38}O_4$. Der Bitterstoff ist noch nicht näher untersucht worden. Das bei der Destillation der Resene mit Wasserdampf gewonnene ätherische Oel war schwach gelb; es geht grösstentheils bei 200—215° über. (Arch. Pharm. *1896.* 234, 552.) *s*

Nutz- und Heilpflanzen Brasiliens[5]).

Von Th. Peckolt.

Magnoliaceen. Talauma ovata, ein bis 20 m hoher Baum der tropischen Staaten, besonders auf dem Orgelgebirge von Rio de Janeiro. Die frischen Blätter entwickeln beim Reiben einen angenehmen Geruch. Sie enthalten 0,037 Proc. Cumarin, ausserdem zwei verschiedene Weichharze, indifferentes Harz, Harzsäure und Gerbsäure. Die Blätter werden vom Volke als Thee benutzt.

Michelia Champaca ist, besonders als Alleebaum, in allen Staaten vielfach angepflanzt. Die lufttrockenen Samen liefern bei kalter Pressung 27 Proc. eines hellgelben Oeles von beissendem Geschmack. Ferner wurde aus den Samen ein copaivaähnlich riechendes Harz von Terpentinconsistenz isolirt. Eine Verwerthung des Oeles, sowie des Harzes ist zur Zeit nicht vorhanden, obgleich die Samen in enormen Mengen zu haben sind.

Winteraceen. Drimys Winteri var. granatensis, ein Baum aller tropischen und subtropischen Staaten mit dunkelgrünen, lederartigen Blättern und weissen wohlriechenden Blüthen. Früher war man der Ansicht, dass die Coto- und Paracotorinde von Drimys Winteri abstamme, was jedoch von den neueren Autoren, nach des Verf. Ansicht mit Recht, bestritten wird. Die Rinde wird als Tonicum und Stimulans angewendet. — Analog werden verwendet die Rinden der Varietäten angustifolia und revoluta. (Ber. Pharm. Ges. *1896.* 6, 157.) *s*

9. Hygiene. Bakteriologie.

Schwefelhaltige Heilquellen zu Hypate in Griechenland.

Von A. K. Dambergis.

In 1 kg des Mineralwassers sind enthalten an festen Bestandtheilen in g: Chlornatrium 3,321, Chlorkalium 0,111, Chlorcalcium 0,067, Chlormagnesium 0,405, Brommagnesium 0,002, Calciumsulfat 0,028, Calciumcarbonat 1,281, Magnesiumcarbonat 0,047, Natriumcarbonat 0,260, Thonerde 0,0004, Eisenoxyd 0,0002, Kieselsäure 0,026, ferner Ammoniak, Phosphorsäure, Salpetersäure, Baryum, Strontium, Mangan, Fluor, Lithium, Jod und organische Substanzen in Spuren, insgesammt an festen Bestandtheilen 5,552 g. An gasförmigen Bestandtheilen in ccm: gebundene Kohlensäure 706, freie Kohlensäure 610, Schwefelwasserstoff 6,24. Spec. Gewicht des Wassers 1,00368 bei 24°; Temperatur 33°. Das Mineralwasser von Hypate gehört somit zu den alkalisch-salinischen Schwefelquellen, welche reich an Kohlensäure sind. (Pharm. Post *1896.* 29, 405.) *s*

Beiträge zur Aetiologie der Rabies.

Von G. Memmo.

Verf. hat aus dem Gehirn eines von einem tollen Hunde gebissenen Kindes, ferner aus verschiedenen an experimenteller Rabies eingegangenen Kaninchen einen neuen Blastomyceten isolirt, der, von den bisher beschriebenen verschieden, zwischen Saccharomyces und Oïdium zu stehen scheint. Bei gesunden Thieren konnte derselbe niemals gefunden werden. Er ist pathogen für Kaninchen und Hunde und vermag diese Thiere nach langer Incubationszeit durch eine Krankheit zu tödten, welche Verf. für Rabies, besonders des lähmenden Typus, anspricht. (Centralbl. Bakteriol. *1896.* 1. Abth. 20, 209.)

Vergl. dagegen das folgende Referat. *sp*

Bakteriologische Untersuchungen über die Hundswuth.

Von A. Bruschettini.

Um den Erreger der Rabies zu züchten, bediente sich Verf. neuer Nährböden, die gewisse, normaler Weise im Nervensystem vorkommende Substanzen enthielten. Es wurden Agar oder Bouillon von gewöhnlicher Beschaffenheit mit aus Eigelb extrahirtem Lecithin oder mit aus Hunde- oder Kaninchenhirn erhaltenem Cerebrin versetzt, oder es wurde Brühe aus Hundehirn mit Glycerin und Glykose versetzt, solche Brühe auch zur Bereitung von Nähragar verwendet. Auch defibrinirtes Hundeblut kam in Anwendung. Mit Hülfe dieser Nährböden wurde aus dem Gehirn von Kaninchen, die an Impfung mit „Virus fixe" gestorben waren, ein sehr kleiner, kurzer und dicker Bacillus isolirt, der bei 16—20° gut gedeiht und seine Lebensfähigkeit lange bewahrt, bei 37° dieselbe hingegen ziemlich schnell verliert. Er ist facultativ anaërob, entwickelt weder Gas noch Geruch. Auf gewöhnlichen Nährböden wächst er nicht. Derselbe Bacillus fand sich in dem Bulbus eines an Tollwuth eingegangenen Hundes. Um ihn in Schnitten des Gewebes sichtbar zu machen, werden kleine Stücke des Nervensystems auf 24 Stunden in Hermann'sche Flüssigkeit oder in eine Mischung von gleichen Theilen gesättigter Sublimat- und 1-proc. Platinchloridlösung gelegt, mit fliessendem Wasser sorgfältig ausgewaschen, mit Alkohol gehärtet und in Paraffin eingeschlossen. Die Schnitte werden mit wässerig-alkoholischer saurer Fuchsinlösung oder mit Noeggerath'scher Mischung gefärbt. Bessere Resultate werden erhalten, wenn die Schnitte vor dem Eintragen in die Färbeflüssigkeit einige Stunden in gesättigte alkoholische Aetzkalilösung gebracht werden. Verf. hält nach allem Beobachteten seinen Bacillus für den wirklichen Erreger der Hundswuth. (Centralbl. Bakteriol. *1896.* 1. Abth. 20, 214.) *sp*

Charakteristische Krystalle, welche in Nährmitteln durch den Bacillus pyocyaneus hervorgerufen werden. Von Marion Dorset. (Centralbl. Bakteriol. *1896.* 1. Abth. 20, 217.)

Ueber die Giftwirkung der schwefligen Säure und ihrer Salze und deren Zulässigkeit in Nahrungsmitteln. Von H. Kionka. (Ztschr. Hygiene *1896.* 22, 351.)

Eine Enteisenungsmethode für Röhrenbrunnen und fertige Kesselbrunnen. Von A. Lübbert. (Ztschr. Hygiene *1896.* 22, 398.)

Ueber die Beziehungen zwischen Flusswasser und Grundwasser in Breslau, nebst kritischen Bemerkungen über die Leistungsfähigkeit der chemischen Trinkwasseranalyse. Von C. Flügge. (Ztschr. Hygiene *1896.* 22, 445.)

Ueber die hygienische Bedeutung des Protozoenbefundes im Wasser. Von Max Neisser. (Ztschr. Hygiene *1896.* 22, 475.)

Ueber die vermeintlichen „schwach virulenten Diphtheriebacillen" des Conjunctivalsackes und die Differenzirung derselben von dem echten Diphtheriebacillus mittels des Behring'schen Heilserums. Von Prof. Spronck. (Deutsch. med. Wochenschr. *1896.* 22, 36.)

Das antituberkulose Heilserum und dessen Antitoxin. Von Prof. Maragliano. (Berl. klin. Wochenschr. *1896.* 33, 35.)

Ueber verzweigte Diphtheriebacillen. Von A. A. Kanthack. (Centralbl. Bakteriol. *1896.* 1. Abth. 20, 296.)

10. Mikroskopie.

Facultative Demonstrations-Oculare.

Von Martin Kuznitzky.

Um bei Demonstrationen die Aufmerksamkeit des Schauenden auf eine bestimmte Stelle des mikroskopischen Bildes hinzulenken, hat Verf. eine Vorrichtung am Ocular anbringen lassen, die sich durch ihre Einfachheit und Billigkeit empfiehlt. Sie besteht der Hauptsache nach in einem verticalen, also der optischen Achse parallelen Stäbchen, an dessen unterem Ende sich ein kleiner, in der Bildebene liegender und mit seiner Spitze bis in die Mitte des Gesichtsfeldes reichender Zeiger befindet, während das andere Ende die obere Ocularplatte durchbohrt und neben der Linse ein Knöpfchen trägt, durch dessen Drehung der Zeiger nach Belieben in das Gesichtsfeld oder hinter die Blende geschoben werden kann. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1896.* 13, 145.) *v*

Eine neue Deckgläschen-Pincette für Blutuntersuchungen.

Von C. Wessel.

Bei Blutuntersuchungen ist es eine Forderung, dass man die Deckgläschen nie mit den Fingern berühren soll. Sie mit gewöhnlichen Pincetten aufzuheben, bringt die Gefahr einer Zertrümmerung mit sich. Die vorgeschlagene Pincette fasst von selbst mittelst kreuzweise federnder Schenkel. Diese sind am Ende je mit einer kleinen Platte, 12 mm lang und 2 mm breit, versehen, die der Achse der Pincette quer aufsitzt. Die untere Platte ist ganz dünn, beinahe schneidend, zugleich hat sie einen kleinen Wulst, etwa 1,5 mm vom Rande entfernt, gegen welchen das Deckgläschen stösst. Die Vortheile liegen darin, dass man die

[5]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 162.

Deckgläschen leicht auch vom glatten Boden heben und sie vollständig fixirt halten kann. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1896.* **13**, 184.) *v*

Eine mikrochemische Reaction auf Salpetersäure.

Von R. Brauns.

Die bisher geübte Methode, Nitrate mikrochemisch zu erkennen, bestand darin, dass man sie durch Erwärmen ihrer Lösungen mit Magnesiumpulver oder durch einen Reductionsprocess auf trockenem Wege in Nitrite umwandelte, die dann durch Jodkalium und Stärke nachgewiesen wurden. Man trieb auch den Stickstoff der Nitrate durch Natronlauge, welcher Feilspäne von Zink zugesetzt wurden, als Ammoniak aus und fällte dieses als Ammoniumplatinchlorid. Beide Methoden lassen bei Gegenwart von Eisen und Mangan bezw. Ammoniumsalzen in Stich. Verf. schlägt nun ein Verfahren vor, die Salpetersäure direct nachzuweisen. Man vereinigt einen Tropfen der Lösung, die auf Nitratgehalt zu untersuchen ist, mit einem Tropfen Baryumchlorid und erwärmt auf dem Wasserbade. Bei dem Abkühlen scheiden sich event. farblose, scharf ausgebildete Octaëder von Baryumnitrat aus, die meist auf einer Octaëderfläche liegen und daher dreiseitigen oder sechsseitigen Umriss haben. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1896.* **13**, 207.) *v*

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Wolfram-Erz.

Von R. Helmhacker.

Wolfram findet sich in Gesellschaft von Zinnerzen im Erzgebirge an der sächsisch-böhmischen Grenze. In allen böhmischen Zinngruben kommt gelegentlich Wolfram vor, in beträchtlicher Menge aber nur in Zinnwald an der sächsischen Grenze. Die meisten Gruben sind des niedrigen Zinnpreises wegen ausser Betrieb, aber auch während der Betriebsperiode blieb das Wolfram unbeachtet; erst nachdem Wolframerz in Folge der Verwendung zu Wolframstahl ein werthvolles Mineral geworden ist, durchsucht man Schutthalden und das Versatzmaterial der alten Gruben. Aus den Zinnwalder Gruben werden jährlich 17—72 t Wolframerz gewonnen, die zum grössten Theil in die Gussstahlwerke nach Kapfenberg, Steiermark, gehen. Der Preis für 100 kg beträgt ca. 50 M. Auch im Zinn von Cornwallis kommt Wolfram vor, aber in geringerer Menge. Das französische Wolfram findet sich meist in Gesellschaft mit schwefel- und arsenhaltigen Pyriten und ist desshalb zur Darstellung von Wolframstahl ungeeignet. Das Vorkommen von Zinn und Wolfram in Zinnwald und die Frage nach dem Ursprunge dieser Lagen ist geologisch sehr interessant. Die Gruben von Zinnwald gehören zu der Formation von altem Granit (Greisen) von Altenberg am Nordabhange des Erzgebirges. Der alte zinnführende Granit, in der Umwandlung zu Greisen weit vorgeschritten, gehört voraussichtlich dem Untersilur an. Massen von Eruptivgestein des Perm drangen in den schon veränderten alten Granit, erstarrten aber, ehe sie die Oberfläche erreichten. Die Zinnerze treten in 3 verschiedenen Arten auf. Der Werth des Wolframerzes richtet sich nach dem Gehalte an Wolframsäure WO_3. Das Mineral Wolfram ist ein Gemisch von wolframsaurem Eisen und Mangan $FeWO_4 + MnWO_4$, oder ein wolframsaures Mangan mit theilweisem Ersatz des Mangans durch Eisen. Das Erz von Zinnwald setzt sich ungefähr zusammen aus $3\,MnWO_4 + 2\,FeWO_4$, findet sich in grossen Krystallen mit blätteriger Structur, auch in grob säulenförmigen Massen mit metallischem Glanze und dunkler, schwarzbrauner Farbe. In den Handel gelangt das Erz in Stücken und aufbereitet als Graupen nnd Sand, die sich auch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden:

	WO_3	FeO	MnO	CaO	MgO	SnO_2	Gangart
Stücke oder Krystalle	76,5	10,3	12,2	1,1	Spur	Spur	0
Graupen	73,6	9,8	12,6	0,4	Spur	3,6	0
Sand	60,1	8,1	9,6	0,9	Spur	8,4	13,1

Das Zinnoxyd ist als Cassiterit so eng verwachsen, dass es sich durch Aufbereitung nicht entfernen lässt. Der Gehalt an Wolframsäure steigt manchmal bis 80 Proc., der von Manganoxydul auf 20 Proc. (Eng. and Mining Journ. *1896.* **62**, 153.) *nn*

Das Vorkommen von Platin in Neu-Südwales.

Von J. B. Jaquet.

Platin wurde neben Gold und Edelsteinen in den Buchten zwischen dem Richmond- und dem Clarenceflusse gefunden. Das interessanteste Vorkommen jedoch ist jenes bei Little Darling Creek und Mulga Springs bei Broken Hill. Der Gehalt an Platin schwankt zwischen Spuren und 45 g pro Tonne. Das Metall wird hier in Eisenstein, eisenschüssigem Thon und zersetztem Gneiss gefunden; einige Proben enthielten wenig Gold und Silber, gewöhnlich war der Eisenstein mit Kupfercarbonat imprägnirt. Platinpartikelchen waren nicht zu sehen, Versuche, welche die Form bestimmen sollten, in der das Metall vorhanden sei, missglückten. Bis zur Auffindung der alluvialen Ablagerungen in der Nähe von Fifield und Platina war in Neu-Südwales von einer technischen Gewinnung nicht die Rede. 1887 fand J. F. Cornolly dort diese alluvialen Ablagerungen, aber erst 1893, nachdem Fifield, Rand u. A. reichlich alluviales Gold dort entdeckt hatten, begann die Entwickelung. Die Sedimentärformationen bestehen aus silurischen (?) Schiefern und fossilem Sandstein und Kalk der devonischen oder silurdevonischen Periode. Die silurischen Schiefer sind von Diorit durchsetzt. Das alte Bett mit der Gold und Platin führenden Schicht ist etwas über eine Meile lang, 20—50 m breit und wird von 20—25 m Lehm überlagert. Platin und Gold kommt in kleinen Körnern vor (gelegentlich werden solche bis zu 12 g gefunden), die jedoch nur in Spalten von Steinen oder in der wenige cm starken Schlammschicht am Boden des Bettes angetroffen werden. Diese Schicht wird mit Maschinen gewaschen und schliesslich Gold durch Amalgamation ausgezogen, wobei das Rohplatin zurückbleibt. Die Analyse des letzteren ergiebt nach C. H. Mingaye: Platin 75,90 Proc., Iridium 1,30 Proc., Rhodium 1,30 Proc., Palladium Spuren, Osmiridium 9,30 Proc., Eisen 10,15 Proc., Kupfer 0,41 Proc., Gold nicht vorhanden, Blei Spuren, Kieselsäure 1,22 Proc. Das Verhältniss von Gold zu Platin stellt sich wie 1:3 bis 1:6. Anstehendes Muttergestein wurde nicht gefunden; dagegen fanden sich Spuren von Platin an verschiedenen Stellen des Landes, so dass die Annahme berechtigt erscheint, dass sich noch mehr Platin führende Betten werden auffinden lassen. (Eng. and Mining Journ. *1896.* **62**, 126.) *nn*

12. Technologie.

Matte Farbglasuren.

Die den Charakter von Emails tragenden Glasuren sind von lichtem Farbton und angenehmem, zartem Aussehen; dabei mattglänzend müssen sie mit den anderen Majolikaglasuren bei derselben Temperatur ausschmelzen. Es werden einige Vorschriften zur Herstellung derartiger, erst seit Kurzem eingeführter Glasuren gegeben, die bei ca. 1100° C. gar brennen; dieselben haben eine mattglänzende Oberfläche und enthalten ausnahmslos Zinnoxyd, dessen Gegenwart also für die Herstellung dieser Glasuren wichtig zu sein scheint. (Sprechsaal *1896.* **29**, 937.) *τ*

Feuerfeste Thone von Hettenleidelheim.

Von E. Cramer.

Drei verschiedene Marken dieses Thonvorkommens gaben einen Gehalt an Thonsubstanz ($Al_2O_3\,2\,SiO_2\,2\,H_2O$) von 92 Proc. bezw. 96,3 bezw. 95,3 Proc.; der Schmelzpunkt lag beim Seger-Kegel 33. Die Thone sind in erster Linie als Glashafenthone von Bedeutung. (Sprechsaal *1896.* **29**, 985.) *τ*

Wirkung von Magnesia auf die Härte von der Kälte ausgesetztem Cement.

Von Frank Haas und John A. Mc. Graw.

Die grosse Verschiedenheit der Festigkeitsabnahme, welche Cemente bei ihrer Erhärtung in niedrigen Temperaturen erleiden, ohne dass Verschiedenheiten in der Mischung es veranlassen könnten, legte den Gedanken nahe, die Ursache dieses Verhaltens in der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenthümlichkeiten des Cementes zu suchen. Für die Versuche wurden 10 Proben Cement verwendet, welche von 5 Bränden natürlichen Cementes und 5 Bränden Portland-Cementes herrührten. Aus den umfassenden Versuchen lässt sich Folgendes ableiten: 1. Der Verlust an Festigkeit durch Gefrieren in natürlichem und in Portland-Cement rührt von verschiedenen Ursachen her. 2. Derselbe beruht beim Portland-Cement auf physikalischen Erscheinungen; der Magnesiagehalt hat dort nur geringe Wirkung, die unbedeutend ist im Gegensatz zu der physikalischen Wirkung. 3. Der Procentverlust an Härte in natürlichen Cementen variirt direct mit dem ansteigenden Gehalte an Magnesia in denselben; dagegen spielen physikalische Wirkungen keine sichtbare Rolle. 4. Ein Portland-Cement von der chemischen Zusammensetzung eines guten Cementes und einer relativ niedrigen Härte erleidet einen grösseren Procentverlust durch Gefrieren als einer von grosser Härte. Dies weist darauf hin, dass ein grosser Procentverlust in einem Portland-Cement auf unsorgfältiger Fabrikation desselben beruht. (Thonind.-Ztg. *1896.* **20**, 535.) *τ*

Retorten und Muffeln für Zinkhütten.

Die Erzeugnisse müssen dichtes Gefüge haben und rissefrei sein, damit die Zinkdämpfe am Durchgang verhindert werden. Die Herstellung der Massen richtet sich meist nach dem physikalischen Charakter der Rohmaterialien; so verwendet man in Oberschlesien die fetten Thone von Briesen, Saarau, Striegau etc. und nimmt in der Regel auf 2 Th. fetten und 1 Th. sandigen Thon 5 Th. Magerungszuschlag, welcher aus Retortenbruch (Chamotte) oder gebranntem Thonschiefer von Neurode besteht. Am Rhein verwendet man die belgischen Thone von Andennes und nimmt auf 40 Th. Fettthon 50 Th. Chamotte und 10 Th. Koks von Anthracit. In Schlesien glasirt man die Retorten in der Regel nicht, am Rhein werden sie dagegen glasirt. Auch die Form ist eine verschiedene. (Sprechsaal *1896.* **29**, 846.) *τ*

Oxydation von Zucker in Verdampfapparaten.

Von E. Hartmann.

Dass unter gewissen Bedingungen durch Oxydation von Zucker verschiedene organische Säuren entstehen, ist bekannt. Verschiedene

Beobachtungen brachten nun den Verf. auf die Vermuthung, dass solche Säuren auch in den Dämpfen vorhanden sind, welche aus der Verdampfung von Rohrsaft im Vacuum und in Verdampfkörpern resultirten. Das durch Condensation der Dämpfe erhaltene Wasser wird beim Stehen undurchsichtig und giebt beim Kochen einen röthlichen Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak zum Condensat wurde Eisenoxydulhydrat gefällt; das Eisen war also als Oxydul vorhanden. Beim Verdampfen der klaren Lösung nach Abscheidung des Eisens wurde ein gelber Syrup erhalten, welcher auf Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure den charakteristischen Geruch von Ameisenäther bekommt. Dies deutet auf Gegenwart von Ameisensäure. Ein Theil des Condensates wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das saure Destillat wird mit Natronlauge neutralisirt und hinterlässt beim Verdampfen eine krystallinische, sehr hygroskopische Masse, welche sich durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat, Quecksilbernitrat und Quecksilberchlorid als Ameisensäure erwies. Die weiteren Versuche des Verf. sprechen auch für die Gegenwart von nicht sauren reducirenden Stoffen von einem Siedepunkte, der niedriger als der des Wassers ist; möglicherweise sind dies die Aldehyde, welche von Berthelot als Producte der Oxydation von Zuckern erwähnt werden. Verf. schliesst ferner, dass die condensirten Säuren ihr volles Aequivalent an Eisen aus den Rohren, die sie passiren, auflösen. Verf. stellt weitere Untersuchungen über die Natur dieser Säuren in Aussicht. (The Hawaiian Planter's Monthly *1896*. 15, 345.) γ

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Anwendung des Le Chatelier-Heraeus'schen Thermopyrometers für das Eisenhüttenwesen.

Von H. Wedding.

Verf. weist auf die Wichtigkeit der Kenntniss der Temperaturen beim Walzen und Giessen von Eisen hin, gleichzeitig auf die Unbrauchbarkeit der meisten Methoden zur Messung der Temperaturen glühender oder geschmolzener Metalle. Nach den Arbeiten von Holborn u. Wien ist von den beiden in Betracht kommenden Pyrometern: das Siemens'sche Widerstandspyrometer und das Le Chatelier'sche Thermopyrometer, nur letzteres brauchbar. Nach einer eingehenden Beschreibung des Instrumentes bespricht Verf. die Behandlung desselben für beständige Messungen der Temperaturen von Wind, Gasen oder der Wärme eines Ofenraumes. Die üblichen Umhüllungen mit Porzellan- oder Chamotteröhren haben ihre Nachtheile namentlich bei schnellem Erhitzen. Verf. empfiehlt daher die Drähte durch Bruchstücke der Stiele von Thonpfeifen zu führen und das Thermoelement mit einer Haube von Asbestpappe zu versehen. Die Pfeifenrohrstränge werden mit Asbestschnüren fest umwickelt, so dass ein Zerspringen ersterer nicht schadet. Auf diese Weise wurden Temperaturen eines Schweissofens, Hitzegrade von Eisen-Nickellegirungen vor und nach dem Hämmern und Walzen gemessen. Schwierig gestaltet sich die Messung bei geschmolzenen Metallen, Schlacken etc. Verf. nimmt zu diesem Zwecke ein Kugelrohr aus Porzellan oder feuerfestem Thon, füllt die Kugel mit Wolfram und ausgeglühter Kohle, verschliesst mit einem Asbestpfropfen und setzt das Thermoelement und die nächstliegenden Drahttheile in den Hals des Rohres ein. Das Kugelrohr wird mit Asbest umwickelt und mit einer Asbestkappe umbunden, so dass ein Zerspringen des Kugelrohres dem Elemente keinen Schaden verursacht. Diese Vorrichtung schwimmt dann senkrecht in den geschmolzenen Flüssigkeiten. (Stahl u. Eisen *1896*. 16, 663.) nn

Darstellung von Eisenlegirungen.

Von Schrey.

Nickelhaltiges schmiedbares Eisen stellt man in Deutschland her durch Eintragen von Reinnickel in flüssiges Eisen im Martinofen oder in der Giesspfanne, das Nickel verschlackt sich dabei nicht. In Frankreich verwendet man als Zusatzmaterial Ferronickel, in Nordamerika Nickeloxydul, welches im Martinofen mit Kalk, oder mit Kohle zu Ziegeln geformt, eingesetzt wird. Hierdurch lassen sich jedoch nur Legirungen bis 27 Proc. Nickel herstellen, für höhere muss metallisches Nickel zugesetzt werden. Das Verschmelzen von eisen- und nickeloxydulhaltigen Erzen im Hochofen ist nicht zu empfehlen, weil sich das erzeugte Roheisennickel nicht für die Darstellung kohlenstoffarmen, daher schmiedbaren Eisennickels eignet. Beim Frischen solchen Eisens entsteht eine nickeloxydulhaltige, faulbrüchige Legirung, welche jedoch durch Mangan, Aluminium oder Magnesium dehnbar gemacht werden kann. Nickelstahl ist beim Giessen dünnflüssiger als gewöhnlicher Stahl und giebt ohne Saigerungserscheinungen glatte saubere Blöcke. Zum Schmieden und Walzen verhalten sich Legirungen bis zu 25 Proc. Nickel wie Flusseisen. Legirungen mit 5 Proc. Nickel lassen sich noch gut auf Maschinen bearbeiten, die Schwierigkeit wächst jedoch mit steigendem Gehalte. Die Härtbarkeit hängt von der Zusammensetzung ab. Nickelstahl mit geringem Kohlenstoffgehalte ist auch bei hohem Nickelgehalte nicht härtbar, diese Eigenschaft erhält er jedoch von 0,2 Proc. Kohlenstoff ab, was durch Silicium noch erhöht wird. Bei Nickelgehalten von 25—30 Proc. nimmt die Härtbarkeit wieder ab, der Kohlenstoff scheidet sich graphitisch aus. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1896*. 55, 223.) nn

Martin- oder Bessemerstahl zu Cement-Tiegel-Stahl.

Von S. Kern.

Weicher Martinstahl mit nicht mehr als 0,25 Proc. Mangan und 0,03 Phosphor und Schwefel wurde in Kästen, die durch abgehende Hitze von Schweiss- und Puddelöfen erhitzt wurden, cementirt. Der erhaltene Cementstahl, welcher 0,85—1,15 Proc. Kohlenstoff aufwies, wurde mit etwas Schmiedeeisen und wenig Ferrosilicium und Chromeisenstein im Tiegel zusammengeschmolzen, wobei ein Schmelzproduct mit 0,95 C, 0,30 Mn, 0,04 P und S, 0,12 Cr und 0,27 Si entstand, welches sich sehr gut härten liess und sich für Werkzeuge, Projectile, Geschütztheile eignen dürfte. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1896*. 54, 235.) nn

Bettel's Verarbeitung goldhaltiger Schlämme.

Die Rückstände von der Amalgamation enthalten noch beträchtliche Mengen Gold, die man durch verschiedene Processe zu gewinnen versucht hat. Den einzigen Erfolg verspricht ein billiges Auslaugen. Der Arthur Forrest-Process hat wohl viel für die Goldindustrie geleistet, giebt aber, wenn alle Rückstände behandelt werden, unbefriedigende Resultate, da die Schlammmassen das Durchdringen der Lösung erschweren. Der Versuch, die Schlämme durch Glühen porös zu machen und auszulaugen, gab unregelmässige Resultate. Die vielen Versuche, auf dem Wege der Aufbereitung zum Ziele zu kommen, blieben alle erfolglos, da das Gold in den Schlämmen so ausserordentlich fein vertheilt ist. Bettel hat nun gefunden, dass der ganze Goldgehalt der Schlämme durch sehr verdünnte Cyankaliumlösung aufgelöst werden kann. Die eigentliche Erfindung besteht nur in der Art und Weise, die goldhaltige Lösung rasch von den Schlämmen zu trennen und die Rückstände wiederholt zu waschen. Bettel gewann 96—98 Proc. des Goldgehaltes aus Schlämmen, die 10,8 g Gold pro 1 t enthielten, 97 Proc. aus Concentraten; die Methode ist nur anwendbar für reiche Schlämme mit 6,9 g Gold (aus diesen wurden bisher nur 80 Proc. Gold und diese mit grossen Kosten gewonnen). Der Process besteht aus einer grossen Reihe einzelner Operationen, die aber ziemlich einfach sind, da die behandelten Stoffe durch einen Wasserstrom oder Dampfstrahl bewegt werden. Die Kosten werden also wohl ziemlich gering sein. (Nach Rev. Sud-Africaine; Glückauf *1896*. 32, 665.) nn

Die Diamanten des Stahls.

Von Léon Frank.

1892 wurde in dem Meteoreisen von Cannon Diablo Diamant gefunden; zur selben Zeit erkannte man in Bezug auf das Vorkommen der terrestrischen Diamanten, dass Olivin immer ein Hauptgemengtheil des Muttergesteins sei. Der Diamant muss das Product eines pyrochemischen Processes sein. Moissan konnte experimentell bestätigen, dass Kohlenstoff aus seiner Lösung in flüssigem Eisen bei plötzlicher Abkühlung und unter dem Drucke der erstarrten Rinde als Diamant auskrystallisirt. Rossel vermuthete, dass auch der Stahl Diamanten bergen müsse. Verf. hat nun gezeigt, dass fast alle Stahlsorten mehr oder weniger grosse Mengen von krystallisirtem, durchsichtigem Kohlenstoff enthalten. Der Stahl wird wie folgt behandelt: 300 g eines compacten Stückes werden in Salpetersäure gelöst, der Rückstand (Graphitarten, Siliciumverbindungen) ausgewaschen, mit rauchender Salpetersäure mehrmals gekocht, später mit kochender Flusssäure, dann mit Schwefelsäure behandelt, schliesslich wird mit chlorsaurem Kalium geschmolzen, nochmals mit den Säuren behandelt und dann mit Bromoform geschlämmt. Die gefundenen Diamanten sinken in Methylenjodid unter. Bei starker Vergrösserung erscheinen sie als kleine durchsichtige Octaëder. Gehämmerte oder gewalzte Stahlproben weisen nur Bruchstücke und Splitter von Diamanten auf. Besonders interessant ist, dass sich in einem Hochofenproducte (vom Gestell und Herd des Ofens) die grössten bis jetzt erhaltenen künstlichen Diamanten gefunden haben. Die Eisendiamanten sind meist sehr spröde und neigen zum Zerspringen. (Stahl u. Eisen *1896*. 16, 585.) nn

Platin- und Blechglühofen. Von Immel. (Stahl u. Eisen *1896*. 16, 666.)

Ueber die Herstellungkosten der Verkokung im Ruhrgebiete. (Stahl u. Eisen *1896*. 16, 667.)

Das Wegschaffen der Schlacke und die Abfuhr des Steines in den Schmelzhütten im Westen der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Von G. Kroupa. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1896*. 44, 453.)

Studien über das Härten des Stahles. Von Howe u. Sauveur. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1896*. 44, 459.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Nachtrag zur Elektrochemie und Energetik.[6])

Von A. H. Bucherer.

In Verfolg seiner früheren Arbeit führt Verf. einige Experimente an, die nach seiner Ansicht im Widerspruche mit der Nernst-Ostwald'schen Theorie stehen, und sucht nachzuweisen, dass diese Theorie

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 186.

auch der fundamentalsten Gleichung des zweiten Hauptsatzes $\int \frac{dQ}{T} = 0$ nicht genügt. (Elektrochem. Ztschr. *1896*. 3, 125.) *d*

Ueber die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien.

Von M. Krüger.

Der Schluss der Mittheilungen des Verf., über deren vorhergehende Theile wir bereits berichtet haben[7]), beschäftigt sich mit dem Arbeitsraume und den Apparaten und bringt einige Skizzen und Pläne über die Gesammtanlage von elektrochemischen Laboratorien verschiedenen Umfanges. Für die Elektrolyse organischer Säuren empfiehlt Verf. den Apparat von Hofer, für Elektrolyse im Schmelzfluss die Apparate von Borchers, als Voltameter das von Oettel vorgeschlagene mit Nickelblech-Elektroden in Natronlauge, im Uebrigen die Apparate von v. Klobukow. (Elektrochem. Ztschr. *1896*. 3, 76, 103, 129.) *d*

Ueber die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektrochemischem Wege.

Von Richard Lorenz.

Wenn man elektrolytische Oxydationen vornimmt, so ist es zweckmässig, die zu oxydirende Substanz in Lösung zu haben. Die Darstellung von Permanganat gestaltet sich nun aber sehr einfach, wenn man darauf verzichtet, das Mangan in Lösung oder im elektrolytischen Troge suspendirt zu haben. Wendet man bei der Elektrolyse von Alkalihydroxydlösung als Anode metallisches Mangan oder gewisse manganhaltige Legirungen an, so geht das Mangan direct als Permangansäureion in Lösung, und es ist hiermit eine sehr einfache und im Laboratorium leicht auszuführende, glatte und elegante Darstellungsweise von Kaliumpermanganat gegeben. Verf. beschreibt sodann die Ausführung eines diesbezüglichen Versuches. Die Reaction tritt schon ein bei einer Stromspannung von 1,5 V, wird bei 2 oder mehr Volt recht kräftig. Sehr wichtig ist, dass die Reaction nicht nur mit reinem Manganmetall, welches sehr theuer ist und an der Luft zerfällt, ausführbar ist, sondern auch mit dem mit Eisen stark verunreinigten Mangan des Handels. (Ztschr. anorg. Chem. *1896*. 12, 393.) *β*

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege.

Von Richard Lorenz.

Eine ganz allgemeine elektrochemische Methode, die zu guten Resultaten führt, ist die folgende: Man wählt, je nach Bedürfniss, ein Bad von Kalium- oder Natriumchlorid, -sulfat oder -nitrat und taucht in dasselbe eine Kathode von Platin u. eine Anode desjenigen Metalles, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll. Das Anion wandert an die Anode und löst Metall auf. Wendet man z. B. eine Anode von Cadmium in Kaliumchlorid an, so bilden sich Cadmium-Ionen um die Anode. Um die Kathode bilden sich aber durch den Secundärvorgang Hydroxyl-Ionen. Rührt man nun die Flüssigkeit um, so fällt Cadmiumhydroxyd als unlöslicher Niederschlag aus. Auch wenn man nicht umrühren würde, so würde sich allmälich Cadmiumhydroxyd bilden. Die Cadmium-Ionen würden dann gegen die Kathode wandern und auf diesem Wege auf die gegen die Anode wandernden Hydroxyl-Ionen treffen und mit ihnen ausfallen. — Verf. setzt sodann die Vortheile auseinander, welche diese Methode der Darstellung von Metallhydroxyden vor den beiden bisher üblichen, der chemischen (Fällung mit Alkalihydroxyd) und der elektrochemischen (Elektrolyse von Salzlösungen etc.) bietet, und bespricht im Anschlusse daran die bei den verschiedenen Metallen auftretenden Erscheinungen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1896*. 12, 436.) *β*

Die Verwendbarkeit der Elektrolyse in Rohzucker-Fabriken.

Von G. Ehrlich.

Die mehrfach angestellten Versuche bei der Reinigung der Zuckerrohsäfte, den Kalk durch einen elektrolytischen Vorgang zu ersetzen, haben zu keinem günstigen Resultate geführt, da die Anwendung des elektrischen Stromes theurer war, als die des Kalkes. Dagegen erwies sich das in den Fabriken in Stepanowka und Woronowitza eingeführte Verfahren, die Elektrolyse gleichzeitig mit dem Kalke anzuwenden, als sehr zweckmässig, da der Strom auf gewisse Theile des organischen Nichtzuckers mit grösserer Kraft zu wirken vermag, als der Kalk, selbst wenn dieser in grosser Menge zugegeben wird. Das Verfahren ist eine Abänderung des von Schollmeyer angegebenen, welches die Rohsäfte vor dem Zusetzen des Kalkes der Elektrolyse unterwirft. Dieses würde bei Einhaltung gewisser Vorbedingungen noch wirkungsvoller sein als jenes, da die Rohsäfte vorzüglich filtrirbar werden und alsdann mit Kalk in vortheilhafterer Weise gereinigt werden können, als ohne vorausgehende Anwendung des Stromes. (Elektrochem. Ztschr. *1896* 3, 121.) *d*

Die thermotropische Batterie und eine neue Methode, elektrische Energie zu erhalten.

Von C. J. Reed.

Die Batterie, die der Verf. die thermotropische nennt, besteht aus einem im Kreise gebogenen Kupferdraht, dessen Enden in Holzbacken geklemmt und mit den Polschrauben eines Galvanometers oder Voltmessers verbunden werden. Oben in der Mitte ist der Drahtkreis durchschnitten, und seine beiden so entstehenden Enden sind nach sorgfältigem Abfeilen durch Erhitzen in der Luft bis zur Rothgluth mit Oxyd überzogen. Beide Theile sind sodann so gebogen, dass ihre Federkraft ihre Enden zusammenpresst. Erhitzt man eine Stelle des Drahtes neben der durchschnittenen Stelle mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so geht ein Strom von 0,2 bis 0,4 V Spannung von dem kalten zum heissen Drahtstück. Ersetzt man die Kupferdrähte durch solche von Eisen, so verläuft der Strom in entgegengesetzter Richtung. Verf. sieht in der entstehenden Wärmeströmung durch die thermotropische Verbindung die Ursache des entstehenden Potentialunterschiedes. (Electrical World *1896*. 28, 159.) *d*

Contact-Widerstände.

Versuche, welche Charles Wirt mit 2 Kupferblöcken von kreisrundem Querschnitt und einem Durchmesser von 5 cm machte, ergaben folgende Resultate: 1. Wurden die Contacte mit einem Gewichte zwischen 1,8 und 18 kg auf den qcm gegeneinander gedrückt, so änderte sich der Widerstand nahezu umgekehrt wie der Druck. 2. Bei gleichbleibendem Totaldruck ändert eine Verringerung der Berührungsflächen innerhalb weiter Grenzen den Widerstand nicht. 3. Bleiben Druck und Contactfläche constant, so bringt die mehr oder weniger grosse Vollkommenheit im Anpassen der beiden Oberflächen, wenn überhaupt, nur leichte Aenderungen im Widerstande hervor. 4. Reines Petroleum, zwischen die Contactflächen gebracht, ändert nicht beträchtlich den Widerstand. 5. Dasselbe gilt für reines Petroleum, das mit Graphit zu einer Salbe vermischt ist. 6. Eine Scheibe dicker Zinnfolie (reines Zinn), die zwischen die Contactflächen gebracht wurde, gab für den doppelten Contact zusammen keinen grösseren Widerstand als der Einzelcontact zwischen beiden Blöcken allein, ausgenommen bei geringen Druckwerthen. Diese Versuche, die zu einem sorgfältigen quantitativen Studium des Gegenstandes auffordern, sind von grossem Interesse und praktischem Werth, insbesondere auch in Hinsicht auf die Construction von Schaltapparaten. (Lond. Electr. Rev. *1896*. 39, 227.) *ε*

Ueber einen Spannungsregulator für Thermosäulen.

Von H. Danneel.

Für elektrochemische Arbeiten würde eine durch eine Gasflamme gespeiste Thermosäule in hohem Grade geeignet sein, wenn nicht, namentlich in kleinen Städten, ihre Spannung in Folge des wechselnden Gasdruckes grossen Aenderungen unterworfen wäre. Um diesem Uebelstande zu begegnen, hat Verf. einen Spannungsregulator construirt, der sowohl die durch den Gasdruck, als auch die durch Vorgänge im Stromkreise hervorgerufenen Spannungsschwankungen eliminirt. Er besteht aus einem Stahlmagneten, der mittelst einer Spiralfeder an einem Faden in einem Glasrohr aufgehängt ist. Das Glasrohr bildet den oberen Theil eines die Flamme speisenden Gasbehälters, in welchen ein durch eine am Magneten hängende Platte mehr oder weniger zu verschliessendes Zuflussrohr mündet. Indem nun ein den unteren Theil des Glasrohres umgebendes Solenoid von dem Strom durchflossen wird, zieht es den Magneten bei Spannungserhöhungen herab und hemmt so den Gaszufluss. Eine durch eine kegelförmig zugespitzte Schraube mehr oder weniger verschliessbare kleine Nebenöffnung verhindert, dass er jemals ganz aufhören kann. Ein dem Apparat beigegebener Regulirwiderstand endlich gestattet, jede gewünschte Spannung direct vom Apparat abzunehmen. Während ohne Benutzung des Regulators die Spannungsänderungen mehrere Procente betrugen, erreichten sie bei dessen Anwendung nur wenige pro Mille. (Ztschr. Elektrochem. *1896*. 3, 81.) *d*

Calibrirung des thermoelektrischen Pyrometers von Le Chatelier.

Silas W. Holman hat gezeigt, dass die resultirende thermische elektromotorische Kraft $\Sigma_0 e$ eines geschlossenen metallischen Stromkreises von zwei Metallen, bei dem die eine Verbindungsstelle der beiden Metalle eine Temperatur von 0° C., die andere von t(>300)° C. hat, bis auf 0,5 Proc. genau durch einen Ausdruck von der Form $\Sigma_0^t e = mt^n$ oder $\log \Sigma_0 e = n \log t + \log m$ gegeben ist; wobei m und n Constanten sind, die von den angewendeten Metallen abhängen. Weitere Versuche zeigen, dass bei einer Temperatur der kalten Vereinigungsstelle von 20° C. die elektromotorische Kraft nahe genug durch $\Sigma_{20}^t e = mt^n$ ausgedrückt werden kann, worin t den Ueberschuss der Temperatur über 20° bedeutet. Dieser Umstand und die bekannte Thatsache, dass die Ablesungen des Arsonval-Galvanometers nahe proportional der Stromstärke und also bei constantem Widerstande proportional Σe sind, führen zu dem Gedanken, dass die Calibrirung des Pyrometers von Le Chatelier durch die Anwendung eines logarithmischen an Stelle eines directen Diagramms vereinfacht werden könne. Finden die Ablesungen stets bei gleicher Temperatur der kalten Verbindungsstelle statt, so bedürfen dieselben nach einmal stattgehabter Calibrirung keiner weiteren Correction; im andern Falle ist diese Correction dadurch zu bestimmen, dass die Ablenkung des Galvanometers

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1895*. 19, 224, 367, 411; *1896*. 20, 186.

bei verschiedenen, um einige Grade auseinanderliegenden Temperaturen der kalten Verbindungsstelle und einer gleichen, etwa 30—40° C. betragenden Temperatur der warmen Verbindungsstelle beobachtet wird. Die Differenz dieser Ablenkungen, dividirt durch die Differenz der Temperaturen der kalten Verbindungsstelle, giebt dann genügend genau die Correction, welche für jeden einzelnen Temperaturgrad anzubringen ist, um den bei den Messungen die Temperatur der kalten Verbindungsstelle von der bei der Calibrirung zu Grunde gelegten Temperatur abweicht. Zur Calibrirung bedarf es dann nur der Bestimmung der Ablenkung des Galvanometers bei zwei hohen Temperaturen der heissen Verbindungsstelle. Es eignet sich dazu besonders die Temperatur des siedenden Schwefels und des schmelzenden Kupfers oder für Messung von Temperaturen über 1200° C. hinaus die Temperatur des schmelzenden Kupfers und des schmelzenden Platins.

Trägt man dann die Logarithmen der erhaltenen Ablenkungen des Galvanometers als Abscissen, die Logarithmen der entsprechenden Temperaturen als Ordinaten auf einem in zwei zu einander senkrechten Richtungen getheilten Blatt Papier ein und zieht die gerade Verbindungslinie zwischen den beiden so erhaltenen Punkten, so sind bei weiteren Ablesungen nur die Logarithmen der Ablenkung des Galvanometers auf der Abscissenaxe des Diagramms abzutragen; die in dem so erhaltenen Punkte auf der Abscissenaxe errichteten Senkrechten geben dann in ihrer Länge bis zum Durchschnitt mit jener geraden Verbindungslinie den Logarithmus der Temperatur der heissen Verbindungsstelle. Noch einfacher gestaltet es sich, wenn von vornherein das Blatt Papier nicht in gleichen Intervallen, sondern fortschreitend proportional den Logarithmen der natürlichen Zahlen getheilt ist. (Lond. Electr. Rev. *1896* 39, 326.) ε

Einfluss der Temperatur auf Isolationsmaterial.

Von Ch. F. Scott.

Die Resultate beruhen auf Versuchen von C. E. Skinner, welche derselbe mit einem eigens dazu construirten Apparate machte. Derselbe bestand aus zwei Stücken von Schmiedeeisen, die im Innern mit Asbest umwickelte Drahtspulen enthielten. Die Erhitzung geschah dadurch, dass ein Wechselstrom durch die Spulen geschickt wurde. Die zu prüfenden Materialien wurden zwischen die beiden Eisenstücke gelegt. Bei allen Materialien von faseriger Natur, die keine Stoffe enthalten, welche leicht durch Hitze verändert werden, zeigte sich, dass der geringste Widerstand etwas unter 100° erreicht wurde. Von dieser Temperatur an stieg derselbe schnell, bis er einen über die Möglichkeit der Messung hinausgehenden Werth erlangte. Der absolute Werth der Isolation hängt ab von dem Feuchtigkeitsgehalte des Stoffes bei Beginn des Versuches, der Schnelligkeit der Erwärmung und der Möglichkeit des Entweichens der Feuchtigkeit während der Prüfung. Mit Leinöl behandelter Baumwollstoff zeigte selbst bei einer Temperatur von 150° keinen sehr niedrigen Widerstand. — Pressspäne, aus Papierschnitzeln und Lumpen hergestellt, wurden in der Zeit von 30 Minuten auf 120° erhitzt und während 31 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Während der ersten 30 Minuten war der Isolationswiderstand von 85 Megohms unter 1 Megohm herabgegangen, dann aber auf 12 Megohms gestiegen. Nach Verlauf von 70 Minuten hatte der Widerstand über die messbare Grösse hinaus zugenommen. Bei höherer Erwärmung begann der Widerstand wieder zu sinken; bei 195° bemerkte man zuerst Rauch zwischen den Eisenstücken heraustreten, bei 220° rauchte es stark an allen Seiten des Probestückes; bei 280° war dasselbe so verkohlt, dass die hervorstehenden Kanten abbrachen. Der Versuch musste daher abgebrochen werden. Aber nach 60 Stunden, während welcher Zeit das Probestück nicht gestört wurde, ergab sich, dass der Isolationswiderstand 100 Megohms betrug. — Zwischen der elektrischen Spannung, die ein Durchschlagen des Isolationsmaterials bewirkte und dem Isolationswiderstande, konnte keine feste Beziehung constatirt werden. Aber man fand, dass ein geringer Isolationswiderstand gewöhnlich einer geringen Durchschlagsspannung entsprach, aber eine geringe Durchschlagsspannung lässt nicht nothwendiger Weise auf geringen Isolationswiderstand schliessen. Ein geringer Isolationswiderstand ist nicht nothwendiger Weise ein Anzeichen für geringe Isolationswirkung des Stoffes, sondern weist auf den Zustand des Apparates, in welchem er Verwendung gefunden hat, in Hinsicht auf Feuchtigkeit hin. (Lond. Electr. Rev. *1896*. 39, 226.) ε

Kieselerde als Isolationsmaterial.

Kieselerde wird zu diesem Zwecke in Amerika gepulvert in reinem Zustande verwendet. Mit diesem Pulver werden Eisenröhren fest gefüllt, in deren Mitte der elektrische Leiter liegt. Die einzelnen Rohrlängen werden durch sehr dichte Muffen mit einander verbunden und die Auslässe luftdicht mit einer Glimmerkappe und Schellack geschlossen, durch welche der Leiter hervortritt. Als schlechter Wärmeleiter und ausgezeichneter Isolator erscheint die Kieselerde allerdings zu diesem Zwecke sehr geeignet. Es ist gelungen, einen auf diese Art isolirten Draht zu schmelzen, und da das umgebende Isolirmaterial unverbrennbar war, hatte das geschmolzene Metall keinen Platz zu verlaufen. Nachdem der Strom unterbrochen war, erstarrte das Metall wieder und die metallische und elektrische fortlaufende Verbindung war wieder hergestellt. Da Kieselerde ausserdem nicht hygroskopisch ist, so ist keine Gefahr vorhanden, dass die Isolation durch Feuchtigkeit leidet. (Electrician *1896*. 37, 612.) ε

Magnetisirung und Hysteresis einiger Eisen- und Stahlsorten. Von H. du Bois u. E. Taylor Jones. (Elektrotechn. Ztschr. *1896*. 17, 543.)

Die Umwandlung der Energie der Kohle in andere nutzbare Formen. Von C. J. Reed. (Electrical World *1896*. 28, 44, 74, 134.)

Zur Elektrolyse von Salzen organischer Säuren. Von C. Schall. (Ztschr. Elektrochem. *1896*. 3, 83.)

Apparat zur Ausführung von Richard's Verfahren der Scheidung von Gold und Silber durch Verflüchtigung. Von W. Borchers. (Ztschr. Elektrochem. *1896*. 3, 85.)

16. Photographie.

Beiträge zu einer „photographischen Physik".

Von R. Ed. Liesegang.

Verf. führt mehrere Fälle an, in denen sich auf der Oberfläche verschiedener photographischer Schichten eine äusserst dünne Haut von Chlor- bezw. Bromsilber bildet, welche das Eindringen der Lösungen in das Innere der Schicht verhindert. Diese dünne Haut, welche Verf. „Niederschlagsmembran" nennt, bildet sich z. B. beim Verstärken eines Negativs mit Bromkupfer und Silbernitrat, wenn man dasselbe nach dem Bleichen zu wenig ausgewaschen hatte. Es bleibt dann Bromkupfer in der Schicht zurück, welches beim Schwärzen mit Silbernitrat mit diesem letzteren Bromsilber bildet. Ist die zur Verwendung kommende Silbernitratlösung schwach, so bildet sich nur auf der Oberfläche des Negativs eine dünne Bromsilberhaut, welche das tiefere Eindringen des Silbersalzes verhindert. Das Negativ schwärzt sich dann nicht, auch nicht, wenn man wiederholt neues Silberbad aufgiesst. Erst bei Benutzung eines stärkeren Bades schwärzt sich das Negativ, weil die concentrirte Lösung die Membran zu durchdringen vermag und in der ganzen Dicke der Gelatineschicht Bromsilber erzeugt. In ähnlicher Weise kann sich beim Tonen von Abdrücken auf Chlorsilberpapier eine dünne Chlorsilberhaut bilden, welche zur unregelmässigen Vergoldung Anlass giebt, sofern die Bilder vorher nicht genügend durch Auswaschen vom Silbernitrat befreit worden waren. Dies muss um so leichter eintreten, je geringer der Goldgehalt des Bades war. (Phot. Arch. *1896*. 37, 228.) *f*

Ein neuer mikrophotographischer Apparat.

Von E. Czaplewski.

Der Apparat, der eingehend beschrieben wird, hat vor anderen manche Vorzüge. Da man unter ständiger und bequemer Controle des Bildes durch das Auge an sämmtliche Schrauben und Theile des Mikroskopes ohne Uebertragung mit der Hand heran kann, wird die Führung des Camerabalges und die ganze Einstellung sehr erleichtert. Jedes störende Ober- und Seitenlicht ist ausgeschlossen durch die Einrichtung, dass das Mikroskop in einem Kasten steht, der nur vorn durch ein Fenster Licht hereinlässt. Wegen seiner grossen Stabilität und aufrechten Stellung eignet sich der Apparat besonders für Aufnahmen von Bakteriencolonien auf Platten und von Culturen im hängenden Tropfen. (Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. *1896* 13, 147.) *v*

Leuchtende Entwickler.

Von A. Helheim.

Eine Bromsilbergelatine-Platte wurde in einer Lösung von: Wasser 30, Pyrogall 1, Natriumcarbonat 1,5, Formaldehyd (40 proc. Lösung) 2, halbfertig entwickelt und dann bei Seite gelegt. Nach einigen Minuten zeigte sich auf der Platte ein starkes Flimmern, am stärksten zuerst am Rande, aber bald auch nach der Mitte zu gleich stark. Die Phosphorescenz trat auf, wenn die Flüssigkeit vollständig in die Schicht eingezogen und folglich letztere oberflächlich trocken war. Das Leuchten war blauweiss und so stark, dass es selbst beim Lichte der Dunkelzimmerlampe deutlich sichtbar war; es hielt mehrere Minuten lang an. Bei Zusatz von 30 ccm Alkohol (als Wasser entziehendes Mittel) zu obigem Entwickler-Ansatz trat in der Flasche sofort eine sehr intensive Phosphorescenz auf, die bald schwächer wurde, aber durch Schütteln wieder bedeutend verstärkt werden konnte. — Dieser letztere Versuch zeigt, dass das Leuchten unabhängig ist vom Vorhandensein der Gelatineplatte. (Phot. Arch. *1896*. 37, 203.) *f*

Formaldehyd im Entwickler.

Von A. Helheim.

Das die Gelatine stark härtende Formaldehyd wurde vom Verf. als Zusatz zum alkalischen Pyrogall-Entwickler versucht, da eine Lösung, welche gleichzeitig das belichtete Bromsilber reducirt und die Schicht härtet, für verschiedene Zwecke sehr erwünscht ist. Es zeigte sich, dass durch diesen Zusatz die Entwickelung erheblich beschleunigt wurde; zugleich aber verdirbt der mit Formaldehyd versetzte Pyrogall-Entwickler sehr schnell und hinterlässt auf der Platte einen braungelben Schleier. Durch reichlichen Zusatz von Bromkalium wurde letzterer allerdings vollständig vermieden; aber es scheint doch empfehlenswerther, das Formaldehyd nicht direct mit dem Entwickler zu mischen, sondern dasselbe in Form einer ungefähr 2-proc. Lösung als Vorbad vor dem Entwickeln zu benutzen. (Amat.-Phot. *1896*. 10, 115.) *f*

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