

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 21. November 1896.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 94.)

No. 28. 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.

### Chemische und physikalische Schulversuche.

Von Friedrich Brandstätter.

1. Nachweis brennbarer Gase im dunklen Kern einer Kerzenflamme (Fig. 1). *b* werde zuerst mit Wasser gefüllt, dieses durch Heben des Ballons nach *a* übergetrieben, und sobald *a* bis zum Stopfen gefüllt ist, der Quetschhahn *d* geschlossen, um ein Zurückströmen in den nun wieder gesenkten und unten befestigten Ballon *b* zu verhindern. *c* rage in den dunklen Kern der Kerzenflamme gerade hinein. Nach vorsichtigem Oeffnen des Quetschhahnes strömt das Wasser aus *a* nach *b*, die Flammenkerngase füllen *a*. Darauf wird nach Wegnahme der Kerze *b* bei gleichzeitiger guter Regulirung der Quetschhahnstellung wieder gehoben, und es brennt das ausströmende Gas mit hell leuchtender Flamme.

2. Bildung von Salmiak aus Ammoniak und Chlorwasserstoff. Die Anordnung ist aus Fig. 2 ohne Weiteres ersichtlich.

Fig. 1.

Fig. 2.

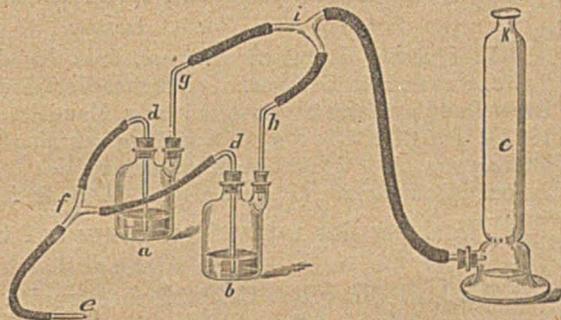
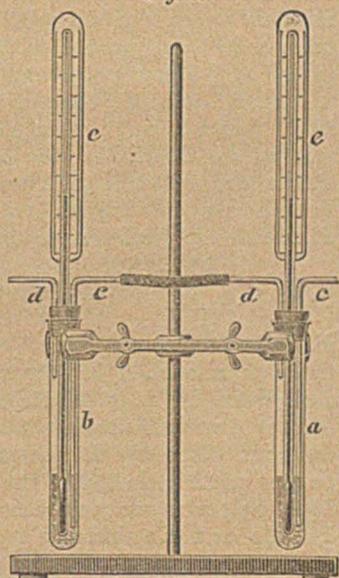
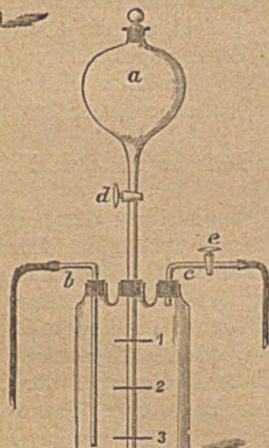


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.



*a* enthält conc. Salzsäure, *b* conc. Ammoniakflüssigkeit, durch *c* wird ein Luftstrom eingeblasen. Die den Thurm *c* erfüllenden Nebel sind weithin sichtbar. Bläst man stossweise in regelmässigen Intervallen, so entweicht der Salmiaknebel aus dem Halse des Trockenthurmes *k* in Form von prächtigen, sich rotirend stets erweiternden Ringen, ähnlich den bekannten Rauchringen von verbrennendem Phosphorwasserstoff.

3. Schwefelkohlenstoff-Stickoxyd-Licht (Fig. 3). Ein Messingnäpfchen von ca. 3 cm Durchmesser und 3 cm Höhe besitzt ein durch das Centrum seines Bodens gestecktes, fest gelöthetes und im Innern bis zur Mündungshöhe reichendes Messingröhrchen von Federkiel-

weite, mittelst dessen das Näpfchen vertical befestigt und durch einen am unteren Ende angebrachten Schlauch mit einem Gasometer verbunden ist, der das Stickoxydgas oder noch besser Sauerstoff liefert. Das Näpfchen wird mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, dessen Menge sich nach der Dauer der zu erzielenden Flamme richtet. Von der Sell'schen Lampe hat die beschriebene Vorrichtung den Vorzug der Einfachheit; auch ist jede Explosionsgefahr ausgeschlossen.

4. Einfacher Knallgas-Apparat (Fig. 4). In der dreihalsigen grossen Wo ulff'schen Flasche seien 3 durch Papierstreifen 1 2 3 markirte gleiche Theile abgetheilt. Zuflussstrichter *a* habe ungefähr gleichen Inhalt mit der Flasche. Man fülle zuerst bis zur Marke 2 Wasserstoff durch *c* ein, darauf reinen Sauerstoff bis zur Marke 3 und schliesse darauf *c* durch Hahn *e*, *b* mit einem in den Schlauch hineingesteckten Glasstabe ab. Durch Zulaufenlassen von Wasser aus *a* kann jedes beliebige Quantum Knallgas nach Oeffnung von *c* durch *e* hindurch abgedrückt werden.

5. Versuch zum Nachweis, dass beim Uebergange eines flüssigen Körpers in den Dampfzustand dieselbe Wärmemenge gebunden wird, die beim Condensiren des erhaltenen Dampfes wieder in Freiheit gesetzt wird (Fig. 5). Probirglas *a* sei zum Drittel mit reinem Wasser, Probirglas *b* mit demselben Volumen conc. Salmiakgeistes beschickt, die Temperatur beider Flüssigkeiten muss gleich sein und etwa 18° C. betragen. Leitet man nun durch das Rohr *c* des mit Salmiakgeist gefüllten Probirglases einen mässigen Luftstrom, der dann einen Theil des gelösten, also gewissermassen im flüssigen Zustande befindlichen Ammoniaks zum Verdunsten bringt und nach *b* mit fortführt, so bemerkt man ein Fallen der Thermometersäule im Probirglas *a* und gleichzeitiges Steigen jener in Probirglas *b*, und zwar innerhalb gewisser Grenzen, um genau die gleiche Differenz von Thermometergraden. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1896. 9, 171.)  $\eta$

### Gemische von Acetylen und Luft.

Von Frank Clowes.

Verf. studirt das Verhalten von Gemischen aus Luft und Acetylen, mit steigendem Gehalte an letzterem, bei Berührung mit einer Flamme. Der Zusatz von Acetylen variierte von 1—82 Proc. Eine Mischung, die 3 Proc. Acetylen enthielt, reagirte bereits auf die Flamme, indem ein grünliches Licht das Gemisch durchschlug, also eine geringe Explosion eintrat. Mit zunehmendem Acetylengehalte wuchs die Schnelligkeit der Verbrennung, wobei auch ganz geringe Mengen die explosive Wirkung erkennen liessen. Bei einem Gehalte von 22 Proc. Acetylen schied sich bei der explosiven Verbrennung etwas unverbrannter Kohlenstoff ab, eine Erscheinung, die mit zunehmendem Gehalte an Acetylen deutlicher wurde. Die Grenze der Explosionsfähigkeit wurde bei 81 Proc. Acetylen erreicht. (Eng. and Mining Journ. 1896. 62, 322.)  $m$

### Schnelligkeit der Verseifung in organischen Lösungsmitteln.

Von G. Gennari.

Der Verf. hat vergleichende Verseifungsversuche auf Aethyl- und Methylacetat bei Anwendung von Aethylalkohol als Lösungsmittel und von Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat als Verseifungsmittel angestellt. Es ergab sich, dass die verseifende Wirkung von NaOH grösser ist, als diejenige des Natriumalkoholats, und dass die Verseifungsschnelligkeit für Methyläther grösser ist, als für Aethyläther. Ueberraschend ist es, dass bei der Verwendung des Methylalkohols als Lösungsmittel die Reaction sogleich nach dem Beginnen aufhört. Da der Methylalkohol die elektrolytische Dissociation befördert, so könnte man erwarten, dass er auch der Verseifungsschnelligkeit günstig sein würde. (Gazz. chim. ital. 1896. 26, 1. Vol., 231.)  $\xi$

### Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure.

Von U. Zanninowich Tessarin.

Die Untersuchung bezweckt, einen Beitrag zu liefern zu der im chemischen Laboratorium zu Padua behandelten Frage: Ob es eine Abhängigkeit giebt zwischen der chemischen Natur, sowie den physikalischen Eigenschaften eines Lösungsmittels und der Fähigkeit desselben, die elektrolytische Dissociation der in ihm gelösten Substanzen zu befördern. Die Ergebnisse des Verf. erweisen, dass Ameisensäure auf die Salze stark dissociirend wirkt, während sie auf die Säuren, auch auf diejenigen, die vom Wasser fast vollkommen dissociirt werden, ganz unwirksam ist; es scheint vielmehr, dass die Säuren einen höheren Aggregatzustand an-

nehmen als jenen, der ihrem einfachen Molecül entspricht. (Gazz. chim. ital. 1896. 26, 1. Vol., 311.)

### Ueber *p*-Bromtoluol und Veratrol bei kryoskop. Untersuchungen.

Von E. Paternò.

Die vom Verf. mit vielen organischen Substanzen angestellten Versuche erweisen, dass das Verhalten von *p*-Bromtoluol dem anderer Kohlenwasserstoffe gleich ist. Die Ergebnisse sind beinahe normal für die neutralen Substanzen und die Alkaloide. Für Phenole und Alkohole sind sie beinahe normal nur bei sehr verdünnten Lösungen. Diese Substanz ist wegen ihres sehr grossen Lösungsvermögens, wegen ihrer leichten Reinigung und Aufbewahrung, und überhaupt, weil es keine Ueberschmelzungsphänomene erzeugt, eines der besten Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen. — Für Veratrol, einem anderen von diesem Standpunkte aus vom Verf. studirten Körper, ist es bemerkenswerth, dass Substanzen mit verschiedener chemischer Function gegen dieses Lösungsmittel ein gleiches Verhalten zeigen. (Gazz. chim. ital. 1896. 26, 2. Vol., 1 und 9.)

Ueber die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze. Von W. Spring. (Ztschr. anorgan. Chem. 1896. 13, 19.)

Ueber die Löslichkeit von Blei und Wismuth in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur. Von W. Spring und L. Romanoff. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>1)</sup> kurz mitgetheilt worden. (Ztschr. anorgan. Chem. 1896. 13, 29.)

## 3. Organische Chemie.

### Ueber Constitution

#### und Nomenclatur der Kohlensäure und ihrer Derivate.

Von J. E. Gerock.

Verf. erhebt zunächst Bedenken gegen die allgemeine Auffassung, dass Harnstoff das Amid (bezw. Diamid) der Kohlensäure sei, und gegen die Structurformel desselben als  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Als Grund führt

Verf. an, dass der Harnstoff bei ausgesprochen basischem Charakter doch entschieden und ausschliesslich als einsäurige Base fungirt. Sämmtliche Verbindungen, in welchen der Harnstoff die Rolle der Base einnimmt, zeigen denselben als einwerthig nach Art der Ammoniakbasen. Andererseits ist es nicht einzusehen, weswegen, wenn 2 symmetrische und gleichwerthige Amidgruppen in seinem Molecül vorhanden wären, Salzbildungen nur mittelst der einen erfolgen sollten; echte Diamine sind zweisäurige Basen. Weiterhin betont Verf., dass die Kohlensäure thatsächlich eine Oxyssäure ist, und dass es erforderlich ist, diese Erkenntniss in ihrem Symbole zum Ausdruck zu bringen. Ihr Molecül besteht aus einer Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe:  $(\text{HO}) - (\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix})$ , und man müsse statt Kohlensäure sagen „Oxycarbonsäure“. (Journ. Pharm. von Els.-Lothr. 1896. 23, 253.)

### Ueber das Methyl- u. Dimethylnitramin und eines ihrer Isomeren.

Von A. Franchimont und Umbroge.

Wird Methylnitramin längere Zeit für sich oder mit indifferenten Körpern erhitzt, so entweicht Stickoxydul, und der Rückstand liefert bei der Destillation Methylalkohol, Dimethylnitramin vom Siedepunkte 187°, sowie ein Isomeres des Dimethylnitramins, das sich von wirklichem Nitramin durch die heftige Reaction mit conc. Schwefelsäure, durch die Farbenreaction mit  $\alpha$ -Naphthylamin, sowie durch seinen niedrigen Siedepunkt von 112° unterscheidet. Dasselbe Isomere wird beim Erhitzen des Methylnitraminsilbers mit Methyljodid erhalten. Die Bildung des Methylalkohols und Stickoxyduls aus Methylnitramin kann man sich aus der Diazokörpern

ähnlichen Formel  $\text{CH}_3\text{N}=\text{N}=\text{O}$  erklären, das Entstehen des Dimethyl-

nitramins, sowie seines Isomeren wäre durch Einwirkung der Methylnitraminmoleküle auf einander möglich, wobei als Nebenproduct Nitramid  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  auftritt, welches in Stickoxydul und Wasser zerfällt; andererseits könnte der Methylalkohol auch als Zersetzungsproduct des Isomeren des Dimethylnitramins unter Einwirkung von Wasser aufgefasst werden. Alkali spaltet das Isomere des Dimethylnitramins in Methylalkohol und Stickstoff, eine beim Allylmethylnitramin beobachtete analoge Reaction. Für

das Isomere schlagen Verf. vorläufig die Formel  $\text{CH}_3\text{N}=\text{N}=\text{O}$  vor,

obgleich dieselbe die Zersetzung nicht völlig erklärt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas. 1896. 15, 211.)

### Ueber einige Formylharnstoffderivate.

Von Th. von Gorski.

Verf. hat mit Formylharnstoff verschiedene Versuche angestellt, um zu erfahren, ob der Formylrest desselben sich mit geeigneten Methylenresten, z. B. der Malonsäure, condensiren lässt. Dies ist nach den Ver-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1896. 20, 565.

suchen des Verf. nicht der Fall, indem das Formyl sich hier wie auch gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin unwirksam erwies. Vielmehr verläuft mit Malonsäure und ebenso mit Bernsteinsäure, Oxalsäure, Apfelsäure und Traubensäure eine Condensation, ganz analog den bekannten des gewöhnlichen Harnstoffes, nur dass hier die entsprechenden formylirten Producte entstehen. Die Formylmalonursäure

$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$  eine silberglänzende, weiss krystallisirende

Säure vom Schmelzp. 189—199° entsteht, wenn man moleculare Mengen von Formylharnstoff und Malonsäure mit ihrem gleichen Gewichte Eisessig 9 Std. auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Dass diese Säure noch die Formyl-Gruppe enthält, wurde dadurch bewiesen, dass sie nach einigem Kochen mit Kalilauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein Destillat gab, in welchem Ameisensäure durch Silberlösung nachgewiesen wurde. Derselbe Nachweis konnte auch bei allen übrigen, im Folgenden angeführten Ureidsäuren erbracht werden. — Verf. beschreibt sodann eingehender das Baryum- und Silbersalz der Formyl-

malonursäure, die Formylsuccinursäure  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$  und deren Silbersalz und Methylester, ferner die Formylloxalursäure

$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{matrix} + 3\text{H}_2\text{O}$  und deren Baryum- und Silbersalz. Mit

Apfelsäure erhielt Verf. zunächst Formylmalursäures Ammonium, aus welchem er das entsprechende Silbersalz, sowie die Formylmalursäure selbst  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$  darstellte. Als letzten Körper

beschreibt Verf. die Formylracemursäure,

$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ , aus Traubensäure dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 2046.)

### Darstellung von Mandelsäurenitril.

Von O. Linde.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass das der Firma Hofmann & Schötensack in Gernsheim patentirte Verfahren (D. R. P. 85280) zur Darstellung von Mandelsäurenitril bezw. Mandelsäure nicht neu ist. Schon 1873<sup>2)</sup> hat O. Müller die Darstellung von Mandelsäurenitril durch Umsetzung von einer Alkalibisulfitverbindung des Benzaldehydes mit Cyankalium beschrieben. (Pharm. Central-H. N. F. 1896. 17, 631.)

### Wirkung der salpetrigen Säure auf Camphoroxim.

Von A. Angeli.

Zur Darstellung des Camphoroxims werden 175—200 g Camphor, 100 ccm Alkohol, 100 g Hydroxylaminchlorhydrat, 140 g Natriumhydroxyd in einen 4—5 l enthaltenden Kolben eingeführt. Die Mischung wird im Wasserbade zuerst langsam erwärmt. Nach 4-stünd. Kochen wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und einige Liter Wasser werden zugesetzt. Ein grosser Theil des gebildeten Oxims setzt sich sogleich ab und kann auf einem Filter gesammelt werden. Das fast reine Product kann aus Petroleumäther umkrystallisirt werden. Es ist mit dem von Awer dargestellten identisch. Werden nun 75 g Camphoroxim in 300 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure, spec. Gew. 1,19, in 2 Vol. Wasser) gelöst und die kalte Flüssigkeit nach und nach und unter Schütteln mit einer wässerigen conc. Lösung von 15 g Natriumnitrit versetzt, und, wenn nöthig, mit Wasser abgekühlt, so sondert sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ab, die eine grüne Farbe annimmt und später krystallinische Form zeigt. Diese durch Umkrystallisation aus Alkohol zu reinigende Substanz stimmt mit der von F. Tiemann<sup>3)</sup> erhaltenen überein, welcher dieser Forscher die Formel

$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{CNH}-\text{NO}_2 \\ \parallel \\ \text{CH} \end{matrix}$  zuschreibt, und die er mit dem Namen Camphenyl-

nitramin bezeichnet. Der Verf. bemerkt, dass diese Substanz sich aus Camphoroxim auch in sehr verdünnter wässriger Lösung bildet, und auch wenn die freie Salpetrigsäure durch Salpetrigsäureamyläther, auch bei der Anwesenheit eines Alkalis, ersetzt wird. Ausserdem besitzt die Substanz nicht die Eigenschaften der Nitramine und giebt durch Reduction nicht reducirende Producte, wie die Nitramine; sie giebt keine Spur Salpetersäure mit Schwefelsäure (Reaction der Nitramine nach Thiele und Lachmann). Diese Thatsachen, sowie die Knalleigen-

schaften der von Tiemann erhaltenen Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{CNKNO}_2 \\ \parallel \\ \text{CH} \end{matrix}$

lassen vielmehr für die 2 Atome Stickstoff und Sauerstoff die Gruppierung

$>\text{C} \begin{matrix} \text{N}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{N}-\text{O} \end{matrix}$  oder  $>\text{C} \begin{matrix} \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \quad | \\ \text{O}-\text{N} \end{matrix}$  annehmen und für die Substanz den

Namen Pernitrosocamphor. (Gazz. chim. ital. 1896. 26, 2. Vol., 34.)

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. 1873. 202, 385.

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 1079.

#### 4. Analytische Chemie.

##### Bestimmung von Sauerstoff

##### durch Absorption in alkalischer Pyrogallus-Lösung.

Von Frank Clowes.

Verf. bemerkte bei Sauerstoffabsorption aus Brin-Gas eine lebhaft entwickelte Kohlenoxyd. Das geschah aber nicht, wenn Sauerstoff aus Luft absorbiert wurde. Wurde, sobald die Gasentwicklung begann, Kohlenoxyd durch Kupferchlorid-Lösung absorbiert vor Ableitung des Stickstoffs, so war das Sauerstoffvolumen richtig. Ohne diese Vorsicht entstanden Irrthümer. Versuche mit verschiedenen Verhältnissen von Pyrogallussäure und Kaliumhydrat zeigten, dass keine Fehler entstanden, wenn 160 g Kaliumhydrat und 10 g Pyrogallussäure zu 200 ccm gelöst wurden. (Journ. Gaslight. 1896. 68, 740.) *kt*

##### Die Bestimmung der Phosphorsäure in Präcipitaten.

Von Ph. Pfeiffer.

Verf. fand in einer Präcipitatprobe durch Lösung mit Salzsäure 31,10 Proc. Phosphorsäure, dagegen durch Lösung mit Königswasser 32,91 Proc., wurde die Salzsäurelösung mit Salpetersäure invertirt, so wurden 32,51 Proc. Phosphorsäure gefunden. Hieraus ergibt sich, dass in dem betreffenden Präcipitat die Phosphorsäure zum Theil in einer Form vorhanden war, welche sich in Salzsäure löste, welche aber erst durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure in einen mit Magnesia-mixtur fällbaren Zustand übergeführt werden konnte. Die Ursache dieser Differenzen liegt also jedenfalls in einem ziemlich hohen Gehalte an Pyro- bzw. Metaphosphat. Verf. hat sich überzeugt, dass die genannten Phosphate durch Kochen mit conc. Salzsäure nur unvollständig in Orthophosphate übergeführt werden, dass vielmehr zur Erreichung des angedeuteten Zweckes ein Zusatz von Salpetersäure nöthig ist. Da die in den Handel kommenden Präcipitate gelegentlich einen hohen Gehalt an Pyrophosphaten besitzen können, worauf ihr verschiedener Löslichkeitsgrad zurückzuführen sein dürfte, so muss die einfache Bestimmung der Gesamtposphorsäure, namentlich unter Verwendung von Königswasser als Lösungsmittel zu falschen Schlussfolgerungen führen. (Landw. Versuchsstat. 1896. 47, 357.) *w*

##### Bestimmung des Mangans im Eisen und Stahl.

Von A. Mignot.

Maassanalytisch kann Mangan im Eisen und Stahl nach folgendem Verfahren bestimmt werden: Eine nicht mehr als 0,003—0,005 g Mn enthaltende Quantität des Metalles wird in einem Gemenge von 28 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 2 ccm Schwefelsäure unter Kochen gelöst und hierauf mit 5 g Bleisuperoxyd versetzt. Nachdem die Flüssigkeit 3 Min. im Kochen erhalten wurde, giebt man abermals 5 g Bleisuperoxyd hinzu, versetzt mit 100 ccm Wasser und kühlt ab. Dann wird die Lösung durch Asbest filtrirt und das gebildete Permanganat mittelst Oxalsäure in bekannter Weise titirt. Da es nicht sicher ist, ob bei dieser Oxydation alles Mangan als Permanganat vorhanden ist, so ist es zweckmässig, die Oxalsäure auf eine in obiger Weise erhaltene Lösung eines Metalles von bekanntem Mangan Gehalte einzustellen. Dieselbe Wirkung wie Bleisuperoxyd erzielt man mit Wismuthtetraoxyd. Eine andere Arbeitsweise besteht darin, 1 g Metall in einem Gemisch von 3 ccm Salzsäure, 2 ccm Salpetersäure und 5 ccm Wasser zu lösen und die Flüssigkeit auf ca. 5 ccm einzudampfen. Von der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung werden 50 ccm nach dem Verdünnen mit Wasser allmählich mit so viel gefällttem Baryumcarbonat versetzt, dass die Säure neutralisirt und auch das Eisen gefällt wird. Nachdem man auf ca. 80° erhitzt hat, und sobald die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint, giebt man zu dem Gemische unter zeitweisem Umrühren Kaliumpermanganatlösung, bis die überstehende Flüssigkeit gerade röthlich erscheint. Da das Permanganat das Manganoxydul der Lösung als Mangansuperoxyd abscheidet, so entsprechen 2 Mol.  $\text{KMnO}_4$  der volumetrischen Lösung 3 Atomen Mangan. Auch durch Reduction des aus einer salpetersauren Lösung von Mangan mit Kaliumchlorat abgeschiedenen Mangansuperoxydes mittelst titrirter Ferrosulfat- oder Oxalsäurelösung kann man das Mangan bestimmen. Endlich liefert in Fällen, wo es sich um zahlreiche Proben handelt, auch eine colorimetrische Methode brauchbare Resultate, vorausgesetzt, dass unter genau denselben Bedingungen gearbeitet wird, und dass Vergleichsflüssigkeiten von genau bekanntem Mangan Gehalte vorhanden sind. (Rev. Chim. anal. appliq. 1896. 4, 390.) *st*

##### Volumetrische Bestimmung des Bleies.

Von A. Longi und L. Bonavia.

Die Abhandlung enthält eine sorgfältige Untersuchung über die für den genannten Zweck von mehreren Autoren angegebenen Methoden. Bei derjenigen von Flores Domonte, nach welcher das Blei aus seiner Lösung durch eine titrirte Natriumsulfidlösung niedergeschlagen wird, ist das Ende der Reaction kaum wahrnehmbar. Die Methode ist daher nicht empfehlenswerth. Nach der Methode von W. Hempel wird das Blei aus seiner Lösung mit Ammoniak und überschüssiger Oxalsäure niedergeschlagen und dann der Ueberschuss der Oxalsäure in der filtrirten Flüssigkeit oder die verbundene Oxalsäure im Niederschlage durch eine

titrirte Chamäleonlösung bestimmt. Bei der Anwendung dieser Methode ergibt sich ein Oxalsäureverlust, sowohl in der Flüssigkeit wie in dem Niederschlage, so dass die Ergebnisse im ersten Falle ein wenig zu hoch, im zweiten ein wenig zu niedrig sind. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Bestimmung im Niederschlage nach den folgenden Regeln ausgeführt wird: Die Bleilösung soll nicht zu verdünnt sein, die Oxalsäurelösung soll in grossem Ueberschusse zugefügt werden, die Flüssigkeit wird mit Alkohol versetzt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Die Verf. führten auch ein umständliches Studium anderer Methoden aus. (Gazz. chim. ital. 1896. 26, 1. Vol. 327.)  $\xi$

##### Bestimmung von Gold und Silber in goldhaltigen Mineralien.

Von P. Truchot.

Zur Bestimmung des Goldes in goldhaltigem Quarze verwendet Verf. Brom als Lösungsmittel und verfährt hierbei in folgender Weise: 100 bis 200 g des fein gepulverten Minerals werden zur Zerlegung der Pyrite, der Arsen-, Antimon- oder Tellurverbindungen unter öfterem Umrühren sorgfältig geröstet. Auf das erkaltete Röstproduct lässt man gesättigtes Bromwasser im Ueberschusse 36 Stunden lang einwirken, wobei Gold in Lösung geht; alsdann wird die Bromlösung abfiltrirt, der quarzhaltige Rückstand wiederholt ausgewaschen und die Lösung, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, auf ca. 200 ccm eingedampft. Aus der noch einmal filtrirten Lösung fällt man das Gold durch mit Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung unter schwachem Erwärmen, filtrirt das Metallpulver und glüht es nach dem Auswaschen. Zur Controle kann das Gold in Königswasser gelöst und mit Oxalsäure abgeschieden werden. Um dem silberhaltigen Rückstande das als Bromsilber vorhandene Silber zu entziehen, erhitzt man denselben mit Chlorammoniumlösung, wodurch Silberbromid gelöst wird. Die Lösung wird noch heiss filtrirt und das Silber als Bromsilber in bekannter Weise abgeschieden. (Ann. Chim. anal. appliq. 1896. 1, 365.) *st*

##### Ueber die Bestimmung von Estern in Alkoholen.

Von Barbet und Jandrier.

Bei der gewöhnlichen Verseifung der Ester mit titrirtem Alkali werden immer etwas zu hohe Esterzahlen gefunden, da die in Alkoholen stets vorhandenen Aldehyde einen Theil des Alkalis binden. Ohne Einfluss auf Aldehyde selbst beim Erhitzen erwies sich Zuckerkalk, den die Verf. deshalb als Verseifungsmittel von Estern empfehlen. Zur Herstellung der Lösung werden auf 1 Theil Kalk 5 Theile Zucker und so viel Zuckerwasser verwendet, dass die Flüssigkeit ca.  $\frac{1}{10}$  normal ist. Bei der Ausführung setzt man zu 100 ccm eines Industrialkohols 10 ccm Zuckerkalklösung hinzu, erhitzt 2 Stunden am Rückflusskühler und titirt den Ueberschuss an Alkali zurück. Die zur Verseifung verbrauchte Menge Kalk wird auf Essigäther umgerechnet. (Ann. Chim. anal. appliq. 1896. 1, 367.) *st*

##### Nachweis von Formaldehyd.

Von Lebbin.

Zur Nachweise von Formaldehyd eignet sich vorzüglich das roth gefärbte Condensationsproduct, welches Formaldehyd mit Resorcin giebt. Man versetzt einige ccm der formaldehydhaltigen Flüssigkeit mit wenig Resorcin (etwa 0,05 g), giebt das halbe bis gleiche Volumen 50-proc. Natronlauge hinzu und erhitzt zum Sieden. Die anfangs auftretende gelbe Farbe schlägt bald in ein schönes Roth um, welches beständig ist. Die Reaction gestattet noch den Nachweis von 1 Th. Formaldehyd in 10 Mill. Th. Wasser; beim Verhältniss 1 zu 1 Mill. ist sie noch recht intensiv. (Pharm. Ztg. 1893. 41, 681.) *s*

##### Einfluss des Bleiessigs auf Zuckerlösungen.

Von Pellet.

In Fortsetzung seiner früheren Versuche verweist Verf. auf den Einfluss der Zubereitung und Concentration des Bleiessigs, für die man jedenfalls gemeinsame Vorschriften erlassen und betolgen sollte, da dann erfahrungsgemäss auch die bisher unvermeidlichen Differenzen zwischen verschiedenen Beobachtern wegfallen. Dies gilt namentlich dort, wo es sich um die Analyse invertzuckerhaltiger Producte handelt, z. B. jener der Colonialzuckerfabrikation. Enthalten Zuckerlösungen Alkohol und Salze, so soll man Bleiessig überhaupt nicht anwenden. Schliesslich giebt der Verf. eine Zusammenstellung der Ergebnisse aller seiner einschlägigen Arbeiten. (Bull. Ass. Chim. 1896. 14, 131.) *λ*

Ueber kritische Temperaturen von Fettsäuren. Von K. Dieterich. (Pharm. Central-H. N. F. 1896. 17, 644.)

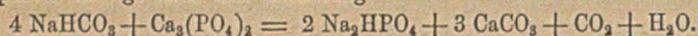
#### 5. Nahrungsmittel-Chemie.

##### Nachweis und Bestimmung von Natriumbicarbonat in der Milch.

Von L. Padé.

Zum sicheren Nachweise von Natriumbicarbonat in der Milch bestimmt man die Alkalinität des in Wasser Löslichen der aus 10 ccm Milch hergestellten Asche. Bei der Asche von reiner Milch genügt schon ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, um saure Reaction hervorzurufen,

während der in Wasser lösliche Theil der Milchasche bei Gegenwart von Natriumbicarbonat eine grössere Menge Säure zur Neutralisation erfordern wird. Durch Ermittlung der Alkalinität der löslichen Asche lässt sich indess die zugesetzte Menge Natriumbicarbonat nicht bestimmen, da durch den in der Milch vorhandenen phosphorsauren Kalk beim Veraschen eine theilweise Umsetzung in Natriumphosphat und Calciumcarbonat eingetreten ist. Bestimmt man aber neben der Alkalinität der wasserlöslichen Asche auch noch deren Phosphorsäuregehalt, so kann die dem gebildeten Phosphat äquivalente Menge Natriumbicarbonat, somit das gesammte Natriumbicarbonat ermittelt werden. Die Umsetzung des Natriumbicarbonates und des Calciumphosphates erfolgt nach der Gleichung:



Es entsprechen somit 284 g Natriumphosphat 336 g Natriumbicarbonat. (Ann. Chim. anal. appliq. 1896. 1, 328.) *st*

### Ueber die Veränderungen der Branntweine beim Altwerden.

Von X. Rocques.

Des Verf. Versuche, welche mit frisch destillirtem Branntwein und mit dem im Fasse gelagerten Producte ausgeführt wurden, ergaben folgendes Resultat: Beim Altwerden eines Branntweines findet sowohl eine beträchtliche Zunahme an fremden flüchtigen Stoffen, als auch eine solche an Oxydationsproducten, wie Aldehyden und Säuren statt. Auch das Verhältniss der höheren Alkohole und der Aether wird erhöht, jedoch hängt diese Zunahme hauptsächlich von der beim Altwerden des Branntweines eintretenden Concentration ab. Das Verhältniss der höheren Alkohole zu den Estern nimmt ebenfalls zu. Die Gesamtmenge der im Aethylalkohol enthaltenen fremden flüchtigen Stoffe bleibt bei jungem und altem Branntwein dieselbe; man beobachtete eine Zunahme der Oxydationsproducte, während gleichzeitig ein Verlust an Aethern und höheren Alkoholen eintritt. (Ann. Chim. anal. appliq. 1896. 1, 385.) *st*

### Ueber Verfälschungen von Zimmt und Macis mit Zucker und über den Nachweis des letzteren.

Von E. Spaeth.

Um im Zimmt und Macis einen Zuckerzusatz, welchen Verf. einige Male beobachtete, qualitativ nachzuweisen, wird das Gewürzpulver im Sedimentirglase mit Chloroform geschüttelt, wobei der Zucker zu Boden fällt. Zur quantitativen Bestimmung des den Gewürzen beigemengten Zuckers bedient man sich des polarimetrischen Verfahrens, indem ca. 20 g des Gewürzpulvers mit 100 ccm Wasser vermischt und einige Minuten tüchtig geschüttelt werden; nachdem das Gemisch 10 Min. gestanden hat, wiederholt man das Schütteln, filtrirt hierauf durch ein Faltenfilter, giebt zu einem aliquoten Theile des Filtrates  $\frac{1}{10}$  Volum an Bleiessig und bei Macis noch einige Tropfen Thonerdehydratmischung und polarisirt das Filtrat im 220 mm-Rohre. Beobachtet man Rechtsdrehung, so ist Zucker vorhanden, und derselbe lässt sich bei Macis und den verschiedenen Zimmtsarten, Ceylonzimmt ausgenommen, aus dem Polarisationswinkel hinreichend genau berechnen. Ceylonzimmt giebt an Wasser einen optisch linksdrehenden Körper ab, und hier wurde der Gehalt an Rohrzucker zu niedrig gefunden. (Forschungsber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. 1896. 3, 291.) *st*

### Die Methode der Theobrominbestimmung in Cacaopräparaten.

Von A. Eminger.

Die Prüfung der verschiedenen Verfahren der Theobrominbestimmung zeigte, dass die Methoden von Zipperer, Süss und Diesing stets zu niedrige Resultate liefern. Die Fehlerquelle, welche bei der Arbeitsweise nach Zipperer entsteht, rührt von dem Eindampfen des Cacaoauszuges mit Kalk her; analog verhält es sich mit dem von Süss verwendeten Bleioxyd, mit welchem der entfettete Cacao unter Wasserzusatz gekocht wird. Diesing extrahirt das entfettete Material direct mit Chloroform; er muss daher zu geringe Mengen Theobromin erhalten, da letzteres als Glykosid im Cacao enthalten ist. Gute Resultate wurden nach Kunze erzielt, welcher das Theobromin aus dem mit säurehaltigem Wasser gewonnenen Auszuge mit Phosphorwolframsäure fällt, Aetzbaryt hinzufügt und nach dem Eindampfen mit Chloroform extrahirt. Einfacher gestaltet sich Verf.'s Theobromin-Bestimmungsverfahren<sup>4)</sup>, welches bereits früher mitgetheilt wurde und darauf beruht, die mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene Lösung des Theobromins und Coffeins mit der berechneten Menge Aetzbaryt zu versetzen, den Eindampfdruckstand mit Chloroform zu behandeln. Die Trennung des Coffeins von Theobromin geschieht mittelst Tetrachlorkohlenstoff. (Forschungsber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem., Pharmakogn. 1896. 3, 275.) *st*

Die chemische Untersuchung der Käse. Von A. Stutzer. (Ztschr. anal. Chem. 1896. 35, 493.)

Ueber isomaltosereichen Maltosesyrup. Von J. Weiss. (Ztschr. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene 1896. 10, 282.)

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung einiger Kindernahrungsmittel, nebst kurzen Angaben über die chemischen Untersuchungsmethoden derselben und den gegenwärtigen Stand der

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1894. 18, 249.

Frage der künstlichen Kinder-Ernährung. Von Magnus Blauberg. (Arch. Hyg. 1896. 27, 119.)

Analysen von Fleischconserven. Von S. A. Prshibytek. (Journ. ochranenija narodnawo sdrawija 1896. 6, 757.)

## 6. Agricultur-Chemie.

### Ueber das Verhalten einiger Phosphate bei der Compostirung.

Von Ph. Pfeiffer und H. Thurmann.

Die Verf. haben an eine Beobachtung Vogel's angeknüpft, nach welcher kohlen-saures Ammoniak den secundären und tertiären phosphorsauren Kalk, wenn auch nur langsam, zu zerlegen im Stande sein soll. Einige Controlversuche bestätigten diese Beobachtung nicht allein, sondern die Verf. fanden sogar, dass in der Wärme unter dem Einflusse einer conc. Lösung von Ammoniumcarbonat sehr bedeutende Mengen citratlöslicher Phosphorsäure aus Tricalciumphosphat entstehen. Ein Rohphosphat mit 35,29 Proc. Gesamtposphorsäure, ohne citratlösliche Phosphorsäure, enthielt nach  $1\frac{1}{2}$ -stünd. Digestion mit Ammoniumcarbonat 14,22 Proc. und nach 3-stünd. Digestion 26,66 Proc. citratlöslicher Phosphorsäure. Diese Beobachtungen liessen es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass auch bei der Compostirung des Stallmistes mit Rohphosphaten eine ähnliche Umsetzung und damit zwei Vortheile, Löslichmachung der Phosphorsäure und Bindung des Ammoniakstickstoffs, erzielt würden. Die Verf. versetzten daher ein Gemisch von Torfstreu mit Jauche, welches ähnliche Eigenschaften wie Stallmist zeigen dürfte, und welches vor letzterem den grossen Vortheil besitzt, dass es sehr leicht in durchaus gleichmässiger, genau bekannter Zusammensetzung herstellbar ist, mit verschiedenen Phosphaten und studirten an diesem Versuchsmateriale die Veränderungen, welche beim längeren Lagern desselben bezüglich der verschiedenen Formen der Phosphorsäure, sowie auch des Stickstoffs eintreten. Die Versuche ergaben, dass die gehegte Vermuthung, das Tricalciumphosphat könne bei der Compostirung in die entsprechend leichter löslichen Verbindungen übergeführt werden, sich nicht bewahrheitet hat, und dass somit Holdefleiss in seiner Bekämpfung der von Heyden vertretenen Ansicht beizupflichten ist. In dem Rohphosphate konnte nach beendigter Lagerung keine Spur wasserlöslicher Phosphorsäure nachgewiesen werden. (Landw. Versuchsstat. 1896. 47, 343.) *w*

### Studien über den Sandgehalt der Handelsfuttermittel.

Von B. Schulze.

In den letzten 2 Jahren wurden auf der Versuchsstation Breslau gegen 1100 Futtermittel auf ihren Sandgehalt geprüft, und zwar besonders Leinkuchen, Rapskuchen, Sonnenblumenkuchen, Hanfkuchen, Kleien, Erdnusskuchen etc. Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass die Futtermittel in Bezug auf ihren Sandgehalt durchaus ungleich sind, und dass einheitliche Zahlengrössen für alle Futtermittel unmöglich angenommen werden können. Verf. schlägt vor, folgenden Gehalt an Sand im Maximum als „normal“ anzusehen: 0,5 Proc. bei Baumwollsaatmehl, Weizenkleie, Roggenkleie; 0,8 Proc. bei Cocoskuchen, getrockneter Getreideschlempe, getrockneter Maisschlempe; 1 Proc. bei Leinkuchen, extrahirtem Lein, Rapskuchen, Sonnenblumenkuchen, Palmkernkuchen, getrockneten Birtrebern, (? vielleicht niedriger), Malzkeimen, Melassefutter; 1,5 Proc. bei Erdnusskuchen, Sesamkuchen, Hanfkuchen, Leindotterkuchen, Reisfuttermehl (? vielleicht niedriger), Hirseschrot. Bezüglich der Bestimmung des Sandes führt Verf. noch an, dass sich bei allen Futtermitteln, die nicht durch Pressung hergestellt sind, die schon an einigen Versuchsstationen gebräuchliche Methode der Behandlung mit Chloroform als sehr einfach empfiehlt. Wenn man stets gleiche Mengen (5 g) in einem Reagensglase mit Chloroform übergiesst, so setzt sich der Sand schnell und vollständig zu Boden, und es kann dann meistens ziemlich sicher geschätzt werden, ob man eine quantitative Bestimmung auszuführen hat, oder ob die Menge so gering ist, dass solche unterlassen werden kann. Bei den durch Pressung hergestellten Futtermitteln dürfte diese Vorprüfung nicht anwendbar sein, weil hier der Sand mit der organischen Substanz gewöhnlich so eng verbunden ist, dass letztere durch Veraschen zerstört werden muss. (Landw. Versuchsstat. 1896. 47, 361.) *w*

### Ueber Phoma Betae.

Von Doering.

Verf. führt an, dass trotz massenhafter Niederschläge, wie sie seit 25 Jahren nicht beobachtet worden sind, der Phomapilz auf Aeckern, die im Vorjahre verseucht waren, auch dieses Jahr wieder aufgetreten ist; Aecker, von denen im Vorjahre die als krank erkannten Rüben stets sofort entfernt wurden, sind hingegen bisher im laufenden Jahre frei von Phoma geblieben. (Blätter f. Rübenbau 1896. 3, 286.) *λ*

Rübenzüngungsversuche auf Moordämmen. Von Rimpau. (Blätter für Rübenbau 1896. 3, 274.)

Der wirtschaftliche Werth der Rübenblätter. Von Briem. (Blätter für Rübenbau 1896. 3, 282.)

Zuckerrüben-Krankheiten in Böhmen. Von Stoklasa. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1896. 21, 1.)

Normen beim Rübensamenhandel. Von Doerstling. (Ztschr. Rübenz. 1896. 46, 711.)

## 7. Physiologische, medicinische Chemie.

### Ueber die Berechnung der Proteinstoffe in den Pflanzensamen aus dem gefundenen Gehalte an Stickstoff.

Von H. Ritthausen.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen führt Verf. aus, dass die übliche Berechnung des Proteins:  $N \times 6,25$  bei Pflanzensamen nicht mehr zeitgemäß sei, da der Stickstoffgehalt reiner Substanzen nicht 16, sondern 16,66—18,4 Proc. betrage. Verf. hat in einer Tabelle die Hauptergebnisse der bisher ausgeführten Untersuchungen über Zusammensetzung der Eiweisskörper der Pflanzensamen übersichtlich zusammengestellt; aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Proteinkörper der Pflanzensamen meist weit mehr als 16 Proc. Stickstoff enthalten, die der Getreidearten und der hier gebauten Hülsenfrüchte im Durchschnitt etwa 17,6 Proc.; die der Oelsamen im Mittel 18,2 Proc., woraus sich als Factoren zur Berechnung des Proteins für Getreide- und Hülsenfruchtsamen 5,7, für Oelsamen und Lupinen 5,5 ergeben. Eine Ausnahme von der Regel machen nur Gerste, Mais, Buchweizen, Sojabohnen und weisse Bohnen (*Phaseolus*), für welche als mittlerer Gehalt der darin vorkommenden Proteinstoffe 16,66 Proc. oder der Factor 6,00 anzunehmen ist und bei Oelsamen, Raps, Rüben (*Brassica*) und Caudenuts, für welche derselbe Factor 6,00 als der geeignetste erscheint. Berechnet man nun für die untersuchten Samen die Proteinstoffsubstanz mit diesen Factoren, bei Vernachlässigung jeder Correction für Nicht-Proteinstickstoff, so ergeben sich ganz andere, aber viel richtigere Zahlen, als nach der üblichen Berechnung:  $N \times 6,25$ . In einer Tabelle zeigt Verf., wie bedeutend die Differenzen, namentlich bei Oelsamen sind, und wie grosse Fehler begangen werden, wenn man beim alten Verfahren bleibt. (*Landw. Versuchsstat.* 1896. 47, 391.)  $\omega$

### Ueber das Auftreten

#### von Gummi in der Rebe und über die „Gommose bacillaire“.

Von E. Ráthay.

Das Auftreten von Gummi in der Rebe ist bisher als eine mehr oder weniger gewöhnliche Erscheinung oder als eine Folge von Verwundungen oder endlich als Krankheit aufgefasst worden, die ihre Ursache in einer Bakterien-Infektion habe. Verf. giebt zunächst eine sehr eingehende Schilderung der anatomischen Verhältnisse unverletzter Reben und findet, dass bei allen untersuchten Formen, zu denen ausgesprochene Arten wie Hybriden zählten, wenigstens in allen zwei- und mehrjährigen Aesten mit Gummi erfüllte Gefässe vorhanden sind. In den Wurzeln trifft man Gummigefässe nicht nur unregelmässiger und später, sondern auch weniger zahlreich als im Stamme. Bezüglich ihrer Vertheilung ist zu constatiren, dass sie in der Mehrzahl den beiden sog. „grossen Holzvierteln“ angehören, weswegen die aus einem Stammquerschnitte hervorgehenden Gummifäden nicht selten zu zwei ansehnlichen Gummimassen zusammenfliessen. Auch im Kernholze der Rebe findet sich Gummi, aber es wird hier nicht gleichzeitig mit diesem gebildet, sondern tritt schon vorher auf und schwindet später zum grösseren Theile wieder. — Bei Wunden der Rebe, wie sie durch den Kahlschnitt alljährlich erzeugt werden, ist Gummibildung ebenfalls eine niemals fehlende Erscheinung, und zwar zeigt sie sich als eine Verstopfung der durch den Schnitt geöffneten Gefässe. Was die von Prillieux behauptete Gommose bacillaire angeht, so leugnet Verf. ihr Bestehen überhaupt. Die Veränderungen, die nach dem Kahlschnitte im Holzkörper des Stammes zu gewahren sind und die denen der Kernholzbildung vollkommen entsprechen, gleichen Zug um Zug den Veränderungen, welche die Gommose bacillaire hervorrufen soll. Dabei konnte von einer Krankheit der untersuchten, im üppigsten Wachsthum stehenden Reben keine Rede sein. Ueberdies schlugen alle Versuche fehl, Bakterien aufzufinden oder solche auf Nährböden zu züchten, denen von der Gummosis befallenes Holz eingefügt war. Wenn man, so schliesst der Verf., die Wundkernholzbildung als die Wirkung einer Bakterie hinstellt, so müsste man nothwendigerweise wegen der grossen Analogie, welche zwischen dem Wundkernholze und echtem Kernholze besteht, auch den Process der Kernholzbildung selbst als eine Bakterienwirkung und als eine Krankheitserscheinung betrachten. Hierzu liegt aber nicht der mindeste Grund vor. (*Jahresber. u. Progr. d. k. k. önolog. u. pomolog. Lehranst. Klosterneuburg 1896, 1.*)  $\nu$

### Beeinflussung der Alkoholgährung

#### des Zuckers durch verschiedene chemische Substanzen.

Von Th. Bokorny.

Verf. giebt eine Zusammenstellung fremder und eigener Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Substanzen auf die Alkoholgährung. Schwefelsäure verhinderte in einer Verdünnung von 1:5000 die Gährung vollständig, ebenso Kalilösung. Kupfervitriollösung vermochte in der Verdünnung 1:20000 die Gährthätigkeit nicht zu verhindern. Etwas schädlicher scheint Sublimatlösung zu sein. Ungemein schädlich sind gewisse Oxydationsgifte, wie Kaliumpermanganat, Chlor, Jod, während eine Bromauflösung 1:10000 die Alkoholgährung nicht unterdrückte; chloresäures und jodsäures Kali konnten in 1-proc. Lösung das Eintreten der Gährung nicht hindern. Phosphor 1:20000 liess nach 6 Stunden im Brutofen eine schwache Gährung

aufkommen. In einer Auflösung, welche 0,1 Proc. Ortho-nitrozimmtsäure enthielt, trat innerhalb 24 Stunden bei 30° keine Gährung ein, dagegen bei der Paraverbindung unter den gleichen Bedingungen. Nitrotoluol sowohl in der Ortho- wie in der Paraverbindung unterdrückte die Gährung schon bei einer Concentration von 0,02 Proc. In einer 0,1-proc. Lösung von Nitrobenzaldehyd trat auch etwas Gährung ein. Von Bromtoluol verhindert sowohl die Ortho-, als auch die Paraverbindung die Gährung. Die 0,1-proc. Lösung des Sulfates von Orthotoluolindin vermochte die Gährung des Zuckers zu unterdrücken. Cyankaliumlösung 1:5000 ist nicht im Stande, die Gährung ganz zu unterdrücken. Die Hefe wird durch Strychninnitrat von 1:5000 in ihrer Gährthätigkeit nicht ganz gehindert. Essigsäures Chinin ist in der Verdünnung 1:1000 ebenfalls nicht tödtlich für Hefe und verhindert die Gährthätigkeit nicht ganz. (*Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg.* 1896. 36, 1573.)  $\rho$

### Ueber den Nachweis

#### des Zuckers in vergohrenen Würzen und den unvergärbaren Würzerest der Hefen Saaz, Froberg und Logos.

Von E. Prior.

Nachdem von Seiten A. Bau's, Munsche's, Windisch's, Delbrück's u. A. die Ansicht vertreten wurde, der mit Hefe Froberg erhaltene unvergärbare Würzerest sei absolut zuckerfrei, während der von Hefe Saaz  $\beta$ -Isomaltose enthalte, eine Ansicht, welcher Verf. auf Grund früherer Versuche entgegentrat, unternahm derselbe nochmals einige Versuche, bei denen auch die Hefe Logos mit zur Verwendung kam. Die Gährungen wurden bei 25° C. im Thermostaten geführt und bis 20 Tage im Thermostaten gelassen. Es waren von 100 Gewichtstheilen reducirenden als Maltose berechneten Kohlenhydraten vergohren:

	am 10. Tage	am 17. Tage
von Hefe Saaz . . .	76,83 Proc.	76,71 Proc.
„ „ Froberg . . .	87,80 „	87,65 „
„ „ Logos . . .	92,73 „	93,23 „

Die erhaltenen Flüssigkeiten wurden eingedampft, das Extract alsdann 4 Mal nach einander in 5-proc. Lösung mit 95-proc. Weingeist ausgekocht, die alkoholischen Flüssigkeiten für die Osazonprobe verwendet. Das unvergohrene Würzeextract der Hefe Saaz ergab Glukosazon, sowie reines Maltosazon, das der Hefe Froberg Maltosazon und unreines Maltosazon, aus dem unvergohrenen Würzeextract der Hefe Logos konnte nur unreines Maltosazon erhalten werden. Die Untersuchung bestätigt, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dextrinen, wie das in Bierwürzen der Fall ist, die Maltose selbst von den hochvergärenden Hefen Froberg und Logos nicht vollständig vergohren wird, und dass Hefe Saaz bei höherer Temperatur Glukose, die durch Hydrolyse aus Maltose entstanden war, unvergohren lässt. Aus seinen Untersuchungen schliesst Verf. auch, dass die von Delbrück, Bau, Munsche, Windisch u. A. zur Aufindung und Charakterisirung von Würzekohlenhydraten ( $\beta$ -Isomaltose Bau's) angewendete physiologische Würzeuntersuchung absolut unbrauchbar ist, weil nachgewiesenermaassen trotz des verschiedenen Endvergährungsgrades der einzelnen Hefen doch dieselben Kohlenhydrate in dem unvergärbaren Würzeantheil, wenn auch in verschiedenen Mengen, vorhanden sind, und weil durch Hydrolyse neue Zucker, z. B. Glukose, gebildet werden, die z. B. Hefe Saaz theilweise unvergohren lässt. (*Bayer. Brauerjourn.* 1896. 6, 373.)  $\rho$

### Beobachtungen über die Sporen- und Glykogenbildung einiger Hefen auf Würzegeleatine. Die Blaufärbung der Sporen von Schizosaccharomyces octosporus durch Jodlösung.

Von Paul Lindner.

Wie Verf. zuerst beim *Saccharomyces farcinosus* beobachten konnte, zeigten auch verschiedene andere Hefearten nach längerer Züchtung theilweises oder gänzliches Aufhören der Sporenbildung, während andere auch nach sehr langer Züchtung diese Fähigkeit unverändert beibehalten. Die Prüfung alter Culturen mit Jodjodkaliumlösung ergab sehr merkwürdige Resultate. Während bei einzelnen der Inhalt einer jeden Zelle ganz oder stellenweise von der rothbraunen Flüssigkeit durchtränkt erscheint, ist bei anderen nur ganz vereinzelt, bei noch anderen nirgends etwas von einer Glykogenreaction zu erkennen. Die sporenführenden Zellen von *Schizosaccharom. octosporus* zeigten grosse Empfindlichkeit gegen Jod und färbten sich intensiv blau, an die Stärkereaction erinnernd. (*Centralbl. Bakteriolog.* 1896. 2. Abth. 2, 537.)  $sp$

### Peptonisiren die Mikroorganismen das Eiweiss? Bildet sich bei der Fäulniss Pepton?

Von Claudio Fermi und G. Pampersi.

Durch eine Anzahl von Versuchen wird bewiesen, was aus anderweitigen Beobachtungen schon wahrscheinlich erschien, dass, entgegen den herrschenden Ansichten, die Mikroorganismen, gleichviel ob sie proteolytische Enzyme erzeugen oder nicht, das Eiweiss nicht peptonisiren. Die proteolytischen Enzyme vermögen zwar Albuminoide zu spalten, aber nicht Eiweiss zu peptonisiren. Ebenso wenig ist das Pepton unter den Producten der Fäulniss nachzuweisen. (*Centralbl. Bakt.* 1896. 1. Abth. 20, 387.)  $sp$

### Ueber die Beeinflussung der Harnsäure- und Alloxurbasen-Ausscheidung durch die Extractivstoffe des Fleisches.

Von Hermann Strauss.

Um seine Annahme zu rechtfertigen, dass die Extractivstoffe des Fleisches, welche neben anderen Bestandtheilen auch Xanthin, Sarcin und Carnin enthalten, mit dem Zustandekommen der Thatsache, dass reichlicher Fleischgenuss die Harnsäure-Ausscheidung erhöht, in einem gewissen Zusammenhange stehen, hat Verf. eine Reihe von Stoffwechsel-Untersuchungen unternommen. Ein mehrtägiger Genuss von 50 g Fleisch-extract pro die wurde gut vertragen. Der höchste Harnsäurewerth während der Extractperiode betrug 0,4276 g Harnsäurestickstoff = 1,28 g Harnsäure, der Durchschnittswerth dieser Periode = 0,3492 g Harnsäurestickstoff = 1,05 g Harnsäure, gegenüber einem Durchschnittswerth von 0,1505 g Harnsäurestickstoff = 0,45 g Harnsäure in der extractiv-freien Zeit. Aus der Summe der mitgetheilten Versuche zieht Verf. den Schluss, dass grosse Dosen von Fleischextract die Harnsäure-Ausscheidung des Menschen unter Umständen ganz bedeutend in die Höhe treiben können. (Berl. klin. Wochenschr. 1896. 33, 32.) *ct*

### Zur Differentialdiagnose zwischen Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung.

Von Max Richter.

Gleich Wachholz fand Verf., dass eine Methämoglobinlösung beim Einleiten von Leuchtgas intensiv roth wurde und — bei entsprechender Verdünnung — im Spectrum ein breites Absorptionsband zwischen den Linien D und E erkennen liess. Die Reaction, die in dem Zusatz von Ferricyankalium zu der zu untersuchenden Blutprobe bestand, führte stets zur Bildung von Methämoglobin. Doch weicht Verf. mehrfach in seinen Ansichten von Wachholz ab und meint, dass die Rothfärbung und die Aenderung im spectralen Verhalten von Methämoglobinlösungen beim Einleiten von Leuchtgas durch die Bildung von Cyanhämatin bedingt ist, was durch Versuche wahrscheinlich gemacht ist. — Es ist bekannt, dass bei der Leuchtgasbereitung stets Cyan in grosser Menge entsteht und bei der Reinigung des Gases nur unvollständig in der Reinigungsmasse zurückbleibt. — Ferner findet bei der Kohlendunstvergiftung im Wesentlichen derselbe Vorgang statt, wie bei der Leuchtgasbereitung, nämlich ein langsames Glühen im Spectralen Verhalten von Methämoglobinlösungen, wobei sich Cyan und schwere Kohlenwasserstoffe gleichfalls bilden. Während aber bei der Leuchtgasbereitung eine Reinigung dieser Producte der trockenen Destillation stattfindet, üben bei der Kohlendunstvergiftung die Gase in ungereinigtem Zustande eine Wirkung aus. (Wiener klin. Wochenschr. 1896. 9, 33.) *ct*

### Ueber die Sterilisation des Jodoforms.

Von L. Sabbatani.

Der Verf. bemerkt, dass das antiseptische Vermögen des Jodoforms nicht unmittelbar eine Eigenschaft desselben ist, sondern nur von seiner leichten Zersetzbarkeit und der daraus entstehenden Entwicklung von Joddämpfen, unter der Einwirkung des Sauerstoffs und gleichzeitig des Lichtes oder der Wärme oder des lebendigen Protoplasmas (Binz), abhängig ist. Diese antiseptische Wirkung wird daher nur nach der Anwendung des Präparates entwickelt, und viele Forscher haben sie einfach verneint. Andere behaupten, dass manchmal beim chirurgischen Gebrauche des Jodoforms durch dasselbe sogar pathogene Keime in die Wunden eingeführt werden können. Es wäre daher eine Sterilisation des Jodoforms ganz gerechtfertigt. Verf. hat erkannt, dass diese Sterilisation, welche wegen der vollkommenen Zersetzung des Jodoforms bei seiner Schmelztemperatur (119°) und auch bei 100°, nach der von Daccomo gegebenen Gleichung:  $2\text{CHJ}_3 + 5\text{O} = 3\text{J}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; unter gewöhnlichen Umständen unmöglich sein würde, sehr gut ausgeführt werden kann, wenn man das Präparat in ein gläsernes Rohr einführt, das Rohr mit trockenem Kohlendioxyd füllt und dasselbe an den verengten Enden zuschmilzt. Unter diesen Umständen kann das Jodoform bei 100° viele Stunden lang, ohne irgend ein Zeichen der Zersetzung, erwärmt und sterilisirt werden. (Ann. di Chim. e di Farmacol. 1896. 24, 289.) *ξ*

Studie über den Widerstand der gesunden Haut gegen die Absorption der Medicamente und Gifte. Von L. Guinard. (Bull. gén. de Thérapeutique 1896. Pharmacol. etc. 1, 449, 481, 513, 545, 577.)

Dermatol als Antidiarrhoicum. Von W. N. Klimenko. (Wratsch 1896. 17, 1143.)

## 8. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Ueber Lamellirung von Citras ferricus cum Chininae.

Von H. J. Möller.

Da die Herstellung von Citras ferricus cum Chininae, als Lamellen geformt, sehr oft misslingt, indem einige angeben, dass man eingefettete Platten anwenden muss, während andere der entgegengesetzten Ansicht sind, ist der Verf. nach zahlreichen Versuchen, durch Combination dieser verschiedenen Angaben zu dem Resultate gekommen, dass eine Auflösung, die genau nach Pharmacopoea Danica 1893 zubereitet war,

schöne grosse Lamellen (10–15 mm im Durchschnitt) bei dem Ausbreiten in dünnen Schichten auf Glasplatten, welche sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol gereinigt und ferner mit Talkpulver polirt waren, gab. Das Eintrocknen wird bei gewöhnlicher Temperatur (15–20° C) vorgenommen, und die Lamellen werden so weit als möglich von den Platten geschlagen. Je grössere Fettschicht auf die Platten gebreitet wird, desto mehr pulverartig wird das Präparat. (Arch. Pharmaci og Chemi 1896. 28, 366.) *h*

### Aufbewahren von Bulbus Scillae recens.

Von H. J. Möller.

In der warmen Jahreszeit werden die Zwiebeln leicht verfaulen und verschimmeln. Verf. schlägt vor, sofort nach dem Empfange derselben die Zwiebeln in geschmolzenes Paraffinum solidum einzutauchen, wodurch sie sich mehrere Monate lang frisch erhalten können. (Arch. Pharmaci og Chemi 1896. 28, 370.) *h*

### Paraffinsalbe.

Von F. Miehle.

Da die Paraffinsalbe vielfach aus den Vaselinefabriken bezogen wird, so ist eine Prüfung derselben in das Arzneibuch aufzunehmen. Verf. stellt folgende Anforderungen: 2 g Paraffinsalbe in 5 g Chloroform gelöst und mit 10 g Wasser durchgeschüttelt werden mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 1 Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge versetzt; es muss Rothfärbung eintreten. 10 g Paraffinsalbe, mit gleichviel Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, müssen ein Filtrat geben, das keine Reaction auf Schwefelsäure giebt und keinen wägbaren Rückstand beim Verdampfen auf dem Uhrglase hinterlässt. 5 g Paraffinsalbe werden mit 10 g conc. Schwefelsäure 10 Min. lang im Wasserbade erhitzt: die Paraffinsalbe muss unverändert bleiben, die Schwefelsäure darf nur wenig gebräunt werden. 10 g Paraffinsalbe, im Wasserbade geschmolzen und mit 5 Tropfen einer frisch bereiteten Kaliumpermanganatlösung (1 = 1000) unter Umrühren  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erhitzt, dürfen die Permanganatlösung nach dieser Zeit nicht entfärbt haben. (Apoth.-Ztg. 1896. 11, 793.) *s*

### Acidum agaricinicum.

Von M. Körner.

Als Agaricin oder Acid. agaricin. der Pharmacopöen kommt ein mehr oder minder gelb gefärbtes Pulver in den Handel, das zwar in der Hauptsache Agaricinsäure ist, aber immer noch eine gewisse Menge Harz enthält. Die vom Verf. dargestellte reine Agaricinsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 141,5–142° schmelzen. In siedendem Wasser löst sich die Säure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus der sie sich beim Erkalten gallertförmig wieder abscheidet. Die erkaltete Flüssigkeit zeigt im auffallenden Lichte eine deutliche, blaue Fluorescenz. Nähere Mittheilungen über die Zusammensetzung der Säure und deren Salze wird Verf. demnächst bringen. (Pharm. Ztg. 1896. 41, 637.) *s*

### Ueber Verfälschung von Cortex Aurantii Fractus mit getrockneten Apfelsinenschalen.

Von H. J. Möller.

Den Geschmack als Reagens anzuwenden, meint Verf., ist ziemlich unzuverlässig, ebenso wie die anatomische Bildung der Zellen nicht grosse Unterschiede bietet. Durch Versuche mit verschiedenen Säuren hat Verf. gefunden, dass starke rohe Salpetersäure (ca. 55 Proc.  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) im Laufe von  $1\frac{1}{2}$ –2 Minuten eine dunkelgrüne Farbenreaction mit Apfelsinenschalen giebt, während man mit getrockneter Pomeranzenschale und Citronenschale nur bräunliche Flecke erhält. (Arch. Pharm. og Chem. 1896. 28, 369.) *h*

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Betrachtungen zur Frage der Abwässerreinigung.

Von Gustav Grether.

Die Arbeit enthält nicht nur Betrachtungen, sondern auch Versuche, welche das Verfahren der Reinigung durch Kalk betreffen. Zu den Versuchen wurde Berliner Canalwasser benutzt. Zunächst wurde versucht, ob durch vorangehendes einfaches Sedimentiren das Wasser für die Kalkbehandlung geeigneter wird; doch ergaben sich hierfür keine sicheren Anhaltspunkte. Eine Steigerung der desinficirenden Wirkung wurde durch fractionirten Zusatz des Kalkes erreicht, wobei auch die Belästigung durch freiwerdendes Ammoniak geringer sein soll. Da in der Praxis die Kalkmenge nicht so gross genommen werden kann, um sicher alle Keime abzutöden, so ist die Frage von Wichtigkeit, ob wenigstens die pathogenen Arten beseitigt werden. Im Berliner Canalwasser erwiesen sich hauptsächlich nur 4 Bakterienarten als resistent, von denen keine pathogen ist. (Arch. Hyg. 1896. 27, 189.) *sp*

### Ueber die Producte der bakteriellen Zersetzung der Milch.

Von Ferdinand Blumenthal.

Verf. stellte seine umfangreichen Versuche bezüglich der spontanen Zersetzung der Milch bei Zimmertemperatur und bei solcher von 39–41°

an, ferner unter Zufügung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in verschiedenen Verhältnissen und verschiedener Zeitdauer, endlich mit Reinculturen pathogener und nicht pathogener Natur. Seine Ergebnisse fasst er dahin zusammen, dass zwar eine Eiweisszersetzung in der Milch möglich ist, dass dieselbe in der Regel aber nicht stattfindet, weil die Zersetzung der Milch aufhört, ehe es zur vollkommenen Vergärung des Milchzuckers kommt. Verf. glaubt, dass überall da, wo bei der Eiweisszersetzung von Milchsäure die Rede ist, für letztere Bernsteinsäure zu setzen wäre. Die Bernsteinsäuregärung, eine sehr verbreitete, in der Milch vorkommende Zersetzungsart geht vor sich unter Bildung von Alkohol, Aldehyd, flüchtigen Säuren und der Bernsteinsäure. Aus fernerer Versuchen ergibt sich, dass hauptsächlich die neutrale Reaction der Milch an der Hemmung der Toxinbildung in der Milch Schuld ist, und dass dem Milchzucker als solchem ein wesentlicher Einfluss bei der Hinderung der Toxinbildung in der Milch nicht zugeschrieben werden kann. Die Toxine brauchen endlich nicht aus dem Eiweisse des Zersetzungsmaterials zu stammen, vielmehr zeigen gerade die Versuche an Milch, dass die Bakterien, obwohl ihnen reichlich Eiweisskörper zur Zersetzung dargeboten werden, dieselben dennoch zur Toxinbildung verschmähen. (Virch. Arch. 1896. 146, Heft 1.)

Ueber *Bacillus mesentericus niger* (einen neuen Kartoffelbacillus). Von Joseph Lunt. (Centralbl. Bakteriologie. 1896. 2. Abth. 2, 572.)

Biologische Untersuchungen über die Saccharomyceten und Oidien. Von Claudio Fermi und E. Pomponi. (Centralbl. Bakteriologie. 1896. 2. Abth. 2, 574.)

Bakteriologische Untersuchung der Mineralquellen der Schweiz. I. Schwefelthermen. Die Thermalquellen Badens. Von J. Wittlin. Das Wasser erwies sich als nahezu keimfrei, auf Beggiatoa wurde nicht gefahndet. (Centralbl. Bakteriologie. 1896. 2. Abth. 2, 579.)

Ueber die Permeabilität der Kleidungsstoffe. Von Max Rubner. (Arch. Hyg. 1896. 27, 249.)

Ueber den Einfluss artificiell erzeugter Leukocytoveränderungen auf künstlich hervorgerufene Infectiouskrankheiten. Von Paul Jacob. (Ztschr. klin. Med. 1896. 30, 24.)

**II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.**

**Ueber Northupit und Pirronit, neue Minerale vom Borax-See San Bernardino Cy, California.**  
Von J. H. Pratt.

Die Alkali-Steppe liegt im nordwestlichen Winkel der San Bernardino County in Californien. Der Borax-See selbst ist ein  $1,6 \times 0,8$  km grosses Bassin, welches dicht neben einer  $16 \times 8$  km langen, als Dry Lake, Alkali-Flat, Salt-Bed und Borax-Marsh bekannten Gegend liegt. Letztere ist ein trockener See, angefüllt mit Salz, Borax, Alkalisalzen und vulcanischem Sand. Borax ist an diesen Stellen bis zu 150 m Tiefe gefunden worden. In der Tiefe ist derselbe mit anderen Salzen gemischt; nachdem die oberflächliche Schicht 5—20 cm abgesammelt ist, wird der See sich selbst überlassen; die eindringenden Wasser nehmen neue Massen in Lösung und durch Verdunsten der Lösung an der Oberfläche bildet sich eine neue Schicht, welche wieder eingesammelt wird. Es finden sich in den Schichten noch eine ganze Reihe Mineralien: Schwefel, Gold, Hornsilber, Embolit, Steinsalz, Anhydrit, Thenardit, Coelestin, Glauberit, Gyps, Calcit, Dolomit, Trona, Gaylussit, Hanksit, Colemanit, Salpeter und Soda. Der Northupit wurde beim Bohren des Bohrloches New Well in einer Tiefe von 150 m von Mr. Northup gefunden in aufgewachsenen, sehr seltenen Octaedern von 1 mm bis 1 cm Grösse. Sie haben muscheligen Bruch, Glasglanz, Härte 3,5—4, spec. Gewicht 2,380. Ganz reines Material ist farblos, sonst sind die Krystalle schmutzig weiss, gelb und grünlich grau von organischen Einschlüssen; sie scheinen an der Luft beständig zu sein. Die optische Untersuchung im polarisirten Lichte erwies das Mineral als isotrop; ein Prisma von  $79^\circ 35'$  ergab folgende Brechungsexponenten:  $n_x = 1,5117$  Li,  $n_y = 1,5144$  Na,  $n_{gr} = 1,5180$  Tl. Die Analyse ergab:

	I.	II.	Verhältn.-Zahl.	Berechnet.
$\text{CO}_2$	35,21	35,02	0,798	2 35,41
Cl	14,10	—	0,397	1 14,28
$\text{SO}_3$	0,08	0,08	—	—
MgO	15,96	16,20	0,402	1 16,09
$\text{Na}_2\text{O}$	36,99	—	0,597	1,5 34,22
$\text{H}_2\text{O}$	0,72	—	0,400	—
Unlöslich	0,25	0,19	—	—

Die Formel ist daher  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaCl. Vor dem Löthrohre schmilzt er sehr leicht und giebt dabei unter Aufwallen Kohlensäure ab; die entstehende weisse Masse reagirt alkalisch. Im Reagensglase erhitzt, decrepitiert er heftig; Salz- und Salpetersäure lösen ihn unter Entbindung von Kohlensäure, heisses Wasser zersetzt das Mineral unter Abscheidung von kohlensaurer Magnesia.

In demselben Bohrloche „New Well“ wurde durch denselben Mr. Northup ein anderes neues Carbonat aufgefunden, welches Pirr-

sonit genannt wurde; dasselbe ist sehr selten. Es decrepitiert beim Erhitzen, färbt die Flamme gelb, schmilzt etwas schwieriger als das vorige und reagirt nach dem Erhitzen alkalisch; bei niedriger Temperatur giebt es bereits Wasser ab, in kalter verdünnter Salzsäure ist es unter Brausen löslich.

Experiment	I.	II.	Mittel.	Verhältn.-Zahl.	Berechnet.
$\text{CO}_2$	36,23	35,91	36,07	0,819	2 36,36
CaO	23,28	23,48	23,38	0,417	1 23,14
$\text{Na}_2\text{O}$	25,69	25,71	25,70	0,414	1 25,62
$\text{K}_2\text{O}$	0,17	0,13	0,15	0,002	—
$\text{H}_2\text{O}$	14,74	14,73	14,73	0,818	2 14,88
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0,13	—	—	—
$\text{SiO}_2$	0,36	0,22	0,29	—	—

Daraus folgt die Formel  $\text{CaNa}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Das Mineral steht dem Gay-Lussit  $\text{Na}_2\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  in seiner Zusammensetzung recht nahe. Bei  $100^\circ$  verliert es Wasser nicht, bei  $150^\circ$  13,85 Proc., bei  $200^\circ$  0,37, bei  $250^\circ$  0,36 und in der Rothgluth 0,16. Das Wasser ist also Krystallwasser. In I wurde das Wasser direct gewogen. Die Krystallform ist rhombisch; das Axenverhältniss ist

$$a : b : c = 0,5662 : 1 : 0,3019.$$

Beobachtet wurden das Brachypinakoid 010, das Prisma 110, die Pyramiden 111, 131 und 311. Davon ist 131 gewöhnlich nur an einem Ende entwickelt, dasselbe wurde negativ elektrisch beim Erwärmen. Der Glanz ist Glasglanz, die Härte ist 3—3,5, das spec. Gewicht 2,352; die optische Orientirung ist  $a = a$ ,  $b = c$ ,  $c = b$ . Doppelbrechung positiv und  $\rho > \nu$ . Mittelst der Methode der Totalreflexion an 010 wurden gefunden  $\alpha_{\text{Na}} = 1,5043$ ,  $\beta_{\text{Na}} = 1,5095$ ,  $\gamma = 1,5751$ , woraus  $V_{\text{Na}} = 16^\circ 24'$  folgt. Mittelst eines Prismas wurde gefunden:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{Li}} &= 1,5056 & \gamma &= 1,5710 \\ \beta_{\text{Na}} &= 1,5084 & \gamma &= 1,5747 \\ \beta_{\text{Tl}} &= 1,5115 & \gamma &= 1,5789 \text{ und} \end{aligned}$$

2 E bei  $25^\circ \text{C.} = 47^\circ 45' \text{ Li, } 48^\circ 14' \text{ Na, } 48^\circ 22' \text{ Tl}$ . Hieraus folgt  $V_{\text{Na}} = 15^\circ 43'$ , was mit  $16^\circ 24'$  nach obiger Manier übereinstimmt. Ausserdem werden noch Gay-Lussit und Hanksit beschrieben. (Amer. Journ. of Science 1896. 152, 123.)

**Ueber Gay-Lussit von S. Bernardino Cy.**

Von J. H. Pratt.

Gute Krystalle dieses seltenen Minerals  $\text{CaNa}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  finden sich in den Bohrlöchern dieser Localität in allen Tiefen. Dieselben sind monoklin  $a : b : c = 1,4897 : 1 : 1,4442$ ,  $\beta = 78^\circ 26,8$ ; beobachtet wurden die beiden Pinakoide 001 und 010, das Prisma 110, das Klinodoma 011, das hintere Orthodoma  $\bar{1}01$  und die hintere Pyramide  $\bar{1}12$ . Krystalle, bei welchen vorzüglich das Klinodoma entwickelt ist, werden 2 cm lang, dagegen erreichen diejenigen, wo besonders das Prisma gross entwickelt ist, nur 1 cm. Das spec. Gew. war 1,990.  $c : c$  war im spitzen Winkel  $14^\circ 52' \text{ Na}$ ; 2 E bei  $26^\circ$  war für Li-Licht  $51^\circ 26'$ , für Na-Licht  $52^\circ 7,7'$  und für Tl-Licht  $56^\circ 47,7'$ . Die spitze Bisectrix ist normal zu 010. Die Doppelbrechung ist negativ und stark;  $\rho < \nu$ ; die gekreuzte Dispersion ist deutlich. Mittelst Totalreflectometer wurden bestimmt für Na-Licht:  $\alpha = 1,4435$ ,  $\beta = 1,5156$ ,  $\gamma = 1,5233$ . Das Maximum der Variation von 2 E im Na-Licht zwischen  $22^\circ$  u.  $90^\circ \text{C.}$  ist  $3^\circ 42'$ . (Amer. Journ. of Science 1896. 152, 131.)

**Ueber Hanksit von S. Bernardino Cy.**

Von J. H. Pratt.

An der Oberfläche und in der Nähe derselben finden sich im Borax-lake jene tafelförmigen Krystalle, welche schon einige Jahre bekannt sind; in 16 m Tiefe finden sich dagegen solche, welche in ihrem äusseren Habitus quarzähnlich aussehen und von 1011 und 1010 begrenzt werden. Mittelst des Totalreflectometers wurden an einer basalen Platte  $\text{CO}_{\text{Na}} = 1,4807$  und  $e = 1,4614$  festgelegt; eine dünne Platte zeigte ein normales einachsiges Interferenzkreuz und negative Doppelbrechung. Durch Eintauchen in Methyljodid wurde Material von den tafelförmigen Krystallen zu einer Analyse vom spec. Gew. 2,567—2,553 erhalten (I und II). Eine zweite Analyse wurde am Materiale der säuligen Krystalle vom spec. Gew. 2,545 vorgenommen (III).

	I.	II.	III.	IV.
$\text{SO}_3$	45,89	45,98	45,78	46,02
$\text{CO}_2$	—	5,65	5,63	5,62
$\text{Na}_2\text{O}$	43,17	43,43	43,61	43,59
Cl	—	2,21	2,28	2,26
K	2,40	2,55	2,39	2,49
Unlöslich	0,22	0,16	0,12	—

Unter IV stehen die Procente, welche aus der Formel  $9\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KCl folgen; frühere Analytiker hielten KCl für mechanisch beigemischt, was nach den genaueren neueren Untersuchungen nicht der Fall ist. (Amer. Journ. of Science 1896. 152, 133.)

**Ueber die Ursache der in letztvergangenen Jahren zu Eisleben eingetretenen Bodenbewegungen.**

Von Otto Lang.

Die Bodenbewegungen, welche die Schädigungen in Eisleben verursachen, sind ausser auf zufällig betheiligte, oberflächliche, locale Um-

stände und Verhältnisse, auf eine aus grösserer Tiefe wirkende gemeinsame Ursache zurückzuführen. Die v. Morsey-Picard'sche Annahme der Auslaugung eines Salzlagers und darauffolgender Schlotenbruch ist sehr unwahrscheinlich, da der nothwendige Erdfall nicht eingetreten ist. Da die entstandenen Erdspalten einander parallel liegen, so können die als Ursache geltenden Erderschütterungen nur von einer oder mehreren parallelen Flächen, nicht aber von einem Punkte ausgegangen sein. Die Richtung der Erdspalten stimmt mit dem Streichen des in der Tiefe lagernden Kupferflötzes und auflagernden Glieder der Zechsteinstufe überein, beide stehen also im ursächlichsten Zusammenhange. Man muss annehmen, dass den Zechsteinschichten durch einen beträchtlichen Mächtigkeitsschwund die nöthige Stabilität verloren ging, wodurch ein Nachsinken und Zubruchegehen des Hangenden folgte. Hierauf deuten die in Massen vorkommenden „Aschen“. Die Asche, ein dolomitischer, etwas bituminöser Mergel, ist zweifellos aus einem Gestein entstanden, das reich an Poren und also wasserdurchlässig war. Die Calciumcarbonat-Auslaugung dieser Schichten durch Sickerwasser ist jedenfalls die erste Ursache des Mächtigkeitsschwundes. Das Wasser trat vom Schichten ausbiss herein, es entstanden parallele Zonen von gleichen Auslaugungsgraden, das Abreissen und Nachsitzen des Hangenden erfolgte also gemäss dem Schichtenstreichen. Hierdurch entstanden Erschütterungswellen die das Zubruchegehen der in der Nachbarschaft befindlichen Hohlräume veranlasste. Die Schädigungen sind also auf einen unaufhaltbar fortschreitenden geologischen Process zurückzuführen und nicht dem umgehenden Bergbau zur Last zu legen. (Glückauf 1896. 32, 710.) *nn*

12. Technologie.

Der Gehalt der Ziegelthone an Sulfaten und die Zunahme derselben beim Brennen mit Steinkohlen.

Von H. Günther.

Rothe Backsteine aus Lohbrügge in der Nähe Hamburgs zeigten vor ihrer Verwendung zu Bauzwecken, obgleich beständig den atmosphärischen Niederschlägen ausgesetzt, sehr selten geringe Ausscheidungen von schwefelsaurem Kalk, während nach dem Vermauern regelmässig bedeutende Ausblühungen (namentlich im Frühling) wahrgenommen wurden, deren quantitative Zusammensetzung folgende ist:

Alkalisulfat . . . . .	97,94 Proc.	$\left\{ \begin{array}{l} 27,60 \text{ Proc. Na}_2\text{SO}_4 \\ 70,34 \text{ " K}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	0,85 "	
Unlösliches . . . . .	1,01 "	
	99,80 Proc.	

Durch analytische Versuche der verschiedensten Thonproben des Lagers stellte Verf. fest, dass dieselben Sulfate von geringen Spuren bis zu 0,5 Proc. enthalten. Während man nun meistens annimmt, dass Bestandtheile der Feuerluft eine Anreicherung an löslichen Salzen, besonders Sulfaten, in den Backsteinen bedingen, zeigt Verf., dass auch durch die Brennhitze allein bei Anwendung völlig schwefelfreier Luft in manchen Ziegelthonen ganz beträchtliche Sulfatmengen gebildet werden können, sofern dieselben Schwefelkies, wie es in vorliegendem Beispiele der Fall ist, enthalten. Was die Entstehungen der Auswitterungen betrifft, so widerspricht der Annahme, dass die Salzablagerungen allein dem Mörtel zuzuschreiben wären, die Thatsache, dass nur bestimmte Ziegelsorten (wie die vorliegenden) diese aufweisen, während andere Ziegel bei Verwendung desselben Mörtels keine Auswitterungen zeigen. Somit ist die Entstehung dieser Auswitterungen auf eine Wechselwirkung zwischen den Alkalien des Mörtels und dem Gypsgehalte der Ziegel zurückzuführen. (Thonind.-Ztg. 1896. 20, 583.) *τ*

Verhalten löslicher Salze im Thone beim Brennen.

Von H. Günther.

Verf. mischte dem Thone einzeln eine Reihe von Salzen: Glaubersalz, Kalisulfat, Kochsalz, Chlorkalium, Chlorbaryum, Soda und Gyps in verschiedenen Proben bei und ermittelte deren Verhalten beim Brennen. Dabei zeigte sich, dass sämmtliche Proben durch das Brennen eine bedeutende Abnahme an diesen Bestandtheilen aufwiesen. Die mit Chloriden versetzten Proben verlieren das Chlor vollständig. Ausserdem ist im Vergleich zu dem gebrannten Thone ohne künstlichen Salzzusatz nicht nur keine Zunahme, sondern vielmehr eine bedeutende Abnahme im Gehalte an löslichen Bestandtheilen zu constatiren. Auch beim Zusatz von Soda ist nach dem Brande eine Abnahme eingetreten. Nur die mit Sulfaten versetzten Probeziegel enthalten nach dem Brennprocesse mehr wasserlösliche Salze als der Thon, welcher ohne derartige Zusätze gebrannt wurde. (Thonind.-Ztg. 1896. 20, 600.) *τ*

Kieselsäuregehalt der Incrustationen aus Rübensäften.

Von Weisberg.

Mit früheren Untersuchungen übereinstimmend kann man annehmen, dass die Kieselsäure dieser Incrustationen so gut wie ausschliesslich dem Kalkstein, dem Koks und zuweilen den Steinen des Kalkofens entstammt. Calciumsilicat und Kieselsäure sind in Zuckerlösungen

merklich löslich; 100 ccm 10- bzw. 30-proc. Zuckerlösung nehmen von gefälltem, lufttrockenem Silicat bei 17° in 4 Stunden auf 0,0135 bzw. 0,0157 g und bei Siedetemperatur 0,0195 bzw. 0,0249 g. Leitet man in die heisse 10-proc. Lösung 5 bzw. 10 Min. Kohlensäure ein, so sind 0,0365 bzw. 0,0385 g gelöst, wobei aber theilweiser Zerfall in CaCO<sub>3</sub> und freie Kieselsäure erfolgt. Von dieser lösen, in gefälltem bzw. calcinirtem Zustande, 100 ccm 10-proc. Zuckerlösung bei Siedehitze 0,0268 bzw. 0,0188 g auf. (Bull. Ass. Chim. 1896. 14, 178.) *λ*

Die schweflige Säure in der Zuckerfabrikation.

Von Aulard.

Zuckerlösungen, auch invertzuckerhaltige, können bei niedriger Temperatur mit schwefliger Säure schwach sauer gemacht werden, ohne neu bzw. weiter zu invertiren, und werden in diesem Zustande von Knochenkohle kräftig entfärbt, und zwar desto kräftiger, je saurer die Reaction ist. Bei Einhaltung der gebotenen Vorsicht scheint es unbedenklich, im Grossen bis zur entschieden sauren Reaction der Syrupe zu gehen und diese auch so zu verkochen. Man wird so annähernd dasselbe erreichen, was Steffen von seinem Schwefligsäure-Verfahren verspricht, welches übrigens, wenn erst genügend ausgearbeitet, gewiss Treffliches leisten aber nie allgemeine Verbreitung finden wird, schon wegen der enormen Betriebs- und Einrichtungskosten, die in keinem Verhältnisse zu den Vortheilen stehen. (Bull. Ass. Chim. 1896. 14, 171.) *λ*

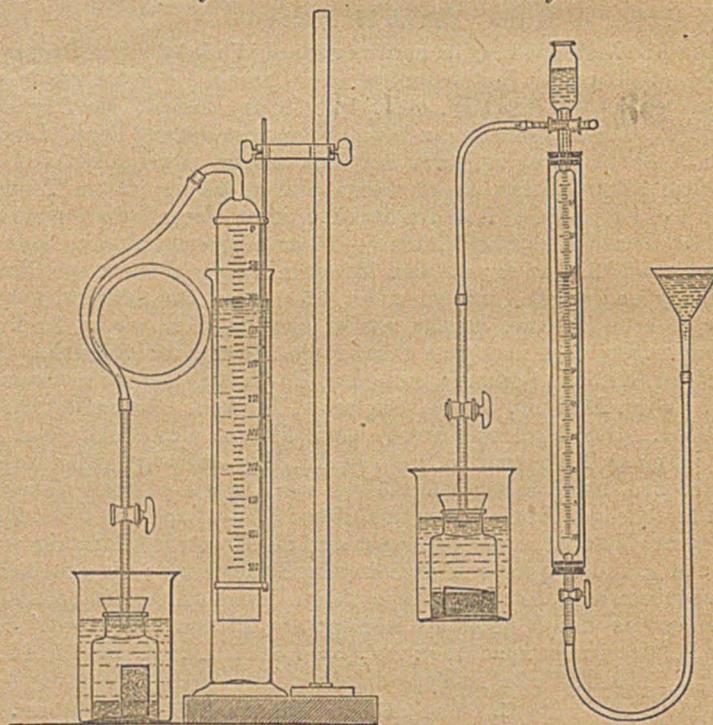
Wiederbelebung von Reinigungsmasse.

Von W. Leybold.

Die Wiederbelebung der Reinigungsmasse geschieht durch Austragen aus dem Reinigungskasten und Ausbreiten in etwa 50 cm hohen Schichten. Letztere werden häufig gewendet und so jedes Massekörnchen der Luft zugeführt, ohne dass plötzliche Erkältung eintritt. Dieses Verfahren ist von grosser Wichtigkeit für die Ausnutzung des Materials. Verf. erörtert nun zwei Methoden zur Beobachtung der Wiederbelebung. 1. Der aus dem Gase zu entfernende Schwefelwasserstoff bildet in der Masse Schwefeleisen. Aus diesem ist durch die Regeneration wieder Eisenoxydhydrat herzustellen. Zerlegt man das Schwefeleisen der Masse durch Salzsäure in Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür, so hat man an der Quantität des ersteren einen Maassstab für die Regeneration. Die Messung kann mit dem dazu von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt hergestellten Apparate (Fig. 1) oder mittelst der Bunte-

Fig. 1.

Fig. 2.



schen Bürette (Fig. 2) vorgenommen werden. Man bringt eine Probe von ca. 25 g in 50 ccm Salzsäure (rohe von 20° Bé. mit gleichem Volumen Wasser). Es entwickelten z. B. 100 g Masse am 1. Tage 974,4, am 2. Tage 162,5, am 3. Tage 14,0, am 4. Tage 0 ccm H<sub>2</sub>S. 2. Der Sauerstoffgehalt der in einer zu regenerirenden Masse auftretenden Gase ist auch ein Maassstab für die Fortschritte des Processes. Man legt in die Masse ein Bleirohr vor dem Aufschütten. Bei der Probe-nahme wird zunächst ein Quantum der Gase abgesaugt, dann wird die Probe angesaugt. Es fanden sich am 1. Tage 0,4, am 2. Tage 0,5, am 3. Tage 4,0, am 4. Tage 16,0, am 5. Tage 19,6, am 6. Tage 20,0, am 7. Tage 20,4 Vol.-Proc. Sauerstoff. (Journ. Gasbeleucht. 1896. 39, 500.)

Für die dauernde Controle der Regenerirungsarbeit empfiehlt sich in der That die erste Methode (mit der Bürette) als ausserordentlich einfach und in der Verwerthung anschaulich.