Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 8. Januar 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 3.) No. 2. Jahrgang XXII.

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.

Ueber die Dichten von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Stickoxydul.

Von Lord Rayleigh.

Folgende Uebersicht giebt die Dichten der verschiedenen Gase, bezogen auf Luft; alle Zahlen wurden mittelst desselben Apparates erhalten. Die letzte Ziffer ist von geringer Bedeutung.

Luft (frei von H_2O u. CO_2)	1,00000	Argon	1,37752
Sauerstoff	1,10535	Kohlenoxyd	0,96716
Stickst. u. Argon (atmosph.)	0,97209	Kohlendioxyd	1,52909
Stickstoff	0,96737	Stickoxydul	1,52951

Der für Wasserstoff auf dieselbe Weise ermittelte Werth war 0,06960, aber die Untersuchungen von Leduc und Morley scheinen zu zeigen, dass diese Zahl etwas zu hoch ist. (Chem. News *1897*. 76, 315.) *γ*

Leitfähigkeit von Lösungen einiger Salze in Pyridin.

Von St. v. Lasczynski und St. v. Gorski.

Die Verf. haben ihre früheren Versuche[1]) über diesen Gegenstand fortgesetzt, wendeten aber als Lösungsmittel Pyridin an, dessen Leitfähigkeit so gering war (Widerstand grösser als 100 000 Ω), dass sie vernachlässigt werden konnte. Die Versuche, welche mit sechs Salzen angestellt wurden, ergaben, dass die Zunahmen der molecularen Leitfähigkeit, wenn man von concentrirten Lösungen ausgeht, bei grösser werdender Verdünnung erst langsam, dann immer schneller bis zu einem Maximum wachsen, dann aber wieder kleiner werden und die Berechnung des Grenzwerthes gestatten. Die Ionisationskraft des Lösungsmittels weist also einen grössten Werth auf. Die nämliche Erscheinung zeigt sich auch bei Lösungen in Aceton und *n*-Propylalkohol, bei Wasser scheint das Maximum der Ionisationskraft im Allgemeinen bei den grössten Concentrationen zu liegen. Die relativen Ionisationskräfte der Lösungsmittel lassen sich nicht direct mit einander vergleichen, weil sich ihr Verhältniss mit der Verdünnung ändert. Doch dürfte ein Mittel für ihre Vergleichung in dem Umstande gegeben sein, dass offenbar dasjenige Lösungsmittel am stärksten dissociirend wirkt, bei welchem die Ionisationskraft schon bei hoher Concentration ihren höchsten Werth erreicht. Versuche, die Lösungen zu elektrolysiren, gaben ausser bei Lithiumchlorid negative Resultate. (Ztschr. Elektrochem. *1897*. 4, 290.) *d*

Die elektrische Leitfähigkeit von Salpetersäure. Von V. H. Veley. (Chem. News *1897*. 76, 316.)

2. Anorganische Chemie.

Zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure.

Von A. Hantzsch und A. Sauer.

Die früher von Hantzsch und Kaufmann gemachte Beobachtung, dass bei der Zersetzung des nach Divers' Vorschrift gereinigten Silberhyponitrits mit überschüssiger Salzsäure bisweilen geringe Mengen Ammoniak auftraten, legte die Vermuthung nahe, dass die untersalpetrige Säure nicht nur in Stickoxydul und Wasser, sondern auch im Sinne der Gleichung $3\,N_2O_2H_2 = 2\,N_2O_3 + 2\,NH_3$ gespalten wird. Die Versuche der Verf. ergeben aber, dass das aus salpetersaurer Lösung durch Ammoniak gefällte Silberhyponitrit leicht Spuren von Ammoniak oder Ammonsalzen als schwer ganz zu beseitigende Verunreinigung mit sich reisst, dass aber bei der Zersetzung der völlig reinen untersalpetrigen Säure niemals Ammoniak entsteht.

Nach Thum soll sich untersalpetrige Säure mittelst Kaliumpermanganat quantitativ bestimmen lassen durch Oxydation zu Salpetersäure: $H_2N_2O_2 + 4\,O = 2\,HNO_3$. Die Verf. finden die Angaben Thum's nicht bestätigt; die erhaltenen Werthe blieben weit hinter den theoretischen zurück, was darauf beruht, dass ein grösserer Theil der untersalpetrigen Säure in wässeriger Lösung rasch in Stickoxydul und Wasser zersetzt wird.

Schliesslich berichtet Hantzsch auch noch über eine von Kaufmann aufgefundene neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure, welche auf einer directen Nitrosirung oder auch Diazotirung des freien Hydroxylamins in methylalkoholischer Lösung beruht. Leitet man gut getrocknetes Stickstofftrioxyd bei mässiger Kühlung in eine aus Natriummethylat und Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene, vom Chlornatrium abfiltrirte Lösung der Base, so ist allerdings noch nach mehreren Stunden reichlich Hydroxylamin vorhanden, nach dessen Zersetzung durch Quecksilberoxyd man aber auch ziemlich viel Silberhyponitrit fällen kann. Noch reichlicher entsteht untersalpetrige Säure unter gleichen Bedingungen aus Oxyharnstoff $CO{<}^{NH.OH}_{NH_2}$, der vortheilhaft erhalten wird, indem man gleichmoleculare Mengen von Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte zusammen bringt und das Filtrat vom gebildeten Chlorkalium bei ca. 50° verdunsten lässt. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 94.) *w*

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1895*. 19, 172, 267.

Einwirkung von Schwefel auf Silicide. Darstellung von Silicium.

Von G. de Chalmot.

In einer früheren Arbeit[2]) hat Verf. gezeigt, dass eine Legirung von freiem Kupfer, freiem krystallinischen Silicium und Kupfersilicid Cu_2Si erhalten werden kann, wenn Kieselerde in Gegenwart von Kupfer bei sehr hoher Temperatur reducirt wird. Durch Behandeln mit kochender Salpetersäure und hernach mit Flusssäure kann Silicium isolirt werden. Diese Methode der Gewinnung von freiem Silicium würde weit wirksamer sein, wenn ein grosser Theil des Siliciums sich nicht mit dem Kupfer verbinden würde, da er so bei den Lösungen verloren geht. Eine Substanz, welche sich mit Cu verbindet und mit dem Silicid reagirt, so dass Si frei wird, nach der Gleichung: $Cu_2Si + X = Cu_2X + Si$, glaubt Verf. nun in dem Schwefel gefunden zu haben. Verf. mischte bei seinen Versuchen die gut gepulverten Legirungen mit Schwefel und erhitzte sie im Trockenschranke in geschlossenen Glasrohren. Der Schwefel fängt an absorbirt zu werden zwischen 200—250° C., aber die Reaction ist sehr langsam: sie kann bei 270—280° C. vollständig werden. Wenn die Temperatur viel über 300° C. gesteigert wird, so wird die Reaction $Si + S_2 = SiS_2$ sehr erleichtert, was für das Resultat schädlich ist. In einigen Fällen fügte Verf. soviel Schwefel hinzu, dass alles Kupfer Kupfersulfür Cu_2S bilden konnte; in anderen Fällen fügte er zwei Mal so viel hinzu, so dass Kupfersulfid CuS gebildet werden konnte. Beide Male wurde der ganze oder fast der ganze Schwefel absorbirt, während viel amorphes Silicium frei gemacht wurde. Ausser der Reaction zwischen Cu und S fand auch noch Bildung von SiS_2 statt, welches mit der Feuchtigkeit der Luft Schwefelwasserstoff entwickelte. Verf. führt mehrere Analysen-Beispiele an; er erhielt bei Erhitzen auf 290° bis 25,77 Proc. freies Silicium. Mangansilicid, $MnSi_2$, wird weit weniger leicht von Schwefel angegriffen als Kupfersilicid. Unter 300° C. findet praktisch keine Reaction zwischen dem Silicide und Schwefel statt. Chromsilicid $CrSi_2$ wird durch Schwefel bei 300° nicht angegriffen; auch Eisensilicid verhält sich analog. Aus den Versuchen des Verf. ergiebt sich, dass Kupfer zum Silicium weit weniger Affinität besitzt als andere Metalle, wie Eisen, Mangan oder Chrom; es nähert sich in seinem Verhalten dem Silber, welches sich nur schwach mit Si verbindet. Die Versuche zeigen ferner, dass die Affinität von Cu zu Si schwach ist bei hoher Temperatur, wobei das Silicid dissociirt wird, bei niedriger Temperatur, wobei Säuren es leicht angreifen, und bei mittlerer Temperatur, wobei Schwefel es vollständig zersetzt, während andere Silicide unverändert bleiben. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 871.) *γ*

Löslichkeit von Blei in Ammoniak.

Von H. Endemann.

Wenn Blei in conc. Ammoniak (29-proc.) getaucht wird, so findet in den ersten Tagen anscheinend keine Veränderung statt. Das Ammoniak bleibt vollkommen klar, und das Blei zeigt keine Veränderung. Wenn jedoch das Ammoniak auf Blei geprüft wird, so findet man, dass es eine ganze Menge enthält. Wenn man einige Zeit länger stehen lässt, so bleibt die Ammoniaklösung noch immer klar, aber das Blei ist überzogen mit einer farbigen Substanz. Dieser Ueberzug ist erst orange, später deutlich rostbraun, so lange er in Berührung mit dem Blei bleibt. Die dunkle Farbe des Ueberzuges verschwindet schnell, nachdem der Niederschlag mechanisch vom Metall losgelöst ist. Nach 3-tägiger Einwirkung enthält die Ammoniaklösung 0,0139 Proc. Blei oder 13,9 Th. in 100 000 Th. Der Ueberzug, durch schnelle Einwirkung von verdünnter Säure von dem Blei entfernt, enthielt 0,0569 g Blei. Wenn

[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 74.

man die Reaction einige Wochen vor sich gehen lässt, wird ein weisser Niederschlag auf dem Boden und an den Seiten des Gefässes gebildet, welcher hauptsächlich aus Bleihydroxyd, gemischt mit Oxyden anderer Metalle, zu bestehen scheint. An Ammoniak enthält er nach dem Trocknen nur 0,15 Proc. Wenn an Stelle von 29-proc. Ammoniak 2,9-proc. Ammoniakwasser genommen wird, ist die Oxydation des Bleies ganz ebenso lebhaft. Das Blei ist theilweise in Lösung, aber am meisten als Niederschlag vorhanden. Das Blei in beiden Formen zusammen in 100 ccm solchen Ammoniaks belief sich auf 0,0922 g oder 92,2 Th. auf 100 000 Th. der Flüssigkeit. Die Schnelligkeit der Oxydation hängt offenbar nicht ab von dem grösseren oder geringeren Gehalte an vorhandenem Ammoniak. Alle Beobachtungen sprechen dafür, dass ein Suboxyd des Bleies der in Ammoniak lösliche Körper ist. Diese Beobachtungen sind von beträchtlichem praktischen Nutzen, z. B. bei der Fabrikation von Ammoniakwasser, ferner bei einer ev. Verunreinigung von Wasser, welches durch Zusatz von Kalkwasser weich gemacht ist. Aetzkalk ist ziemlich ebenso gefährlich wie Ammoniak. Blei löst sich ganz leicht in Kalkwasser bei Gegenwart von Luft. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 890.) *γ*

Eine Studie über Zinkhydroxyd in Fällung. Von Vernon J. Hall. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 901.)

3. Organische Chemie.

Einwirkung der Amine auf Chloralhydrat.

Von August Bělohoubek.

Die Zersetzung von Chloralhydrat durch wässerige Alkalilauge geht nach dem Verf. nach den Gleichungen

$$CCl_3CH(OH)_2 + KOH = CHCl_3 + CHO_2K + H_2O$$
$$CHCl_3 + 3\,KOH = CO + 2\,H_2O + 3\,KCl$$

vor sich, die Zersetzung mit Ammoniak, selbst in sehr verdünnten Lösungen, nach den Gleichungen:

$$CCl_3CH(OH)_2 + NH_3 = CHCl_3 + CHO_2NH_4$$
$$CHCl_3 + 3\,NH_3 + H_2O = CO + 3\,NH_4Cl.$$

Wässerige Chloralhydratlösung und 33-proc. wässerige Aethylaminlösung geben: $CCl_3 . CH(OH)_2 + H_2NC_2H_5 = CHCl_3 + CNC_2H_5 + 2\,H_2O$

$$CCl_3 . CH(OH)_2 + H_2NC_2H_5 = CHCl_3 + CHO_2 . NH_3C_2H_5$$
$$CHCl_3 + 3\,H_2NC_2H_5 + H_2O = CO + 3\,NH_2 . C_2H_5 . HCl.$$

Carbylamine liefert die wässerige Chloralhydratlösung oder das Chloroform bei Wasser-Gegenwart auch mit Propylamin und nach Zusatz von wenig Alkohol oder besser von Ammoniak auch mit Butylamin. Mit secundären Aminen reagirte Chloralhydrat nicht. Da im thierischen Körper immer Amine vorhanden sind, können dieselben die geringen Mengen des zur hypnotischen Wirkung gelangenden Chloralhydrats nach obigen Gleichungen zersetzen. Chloroform liefert mit wässerigem Ammoniak keinen Cyanwasserstoff. (Věstník král. české společnosti náuk *1897*. II. Cl., 47, 1.) *js*

Anethol und seine Isomeren.

Von W. R. Orndorff, G. L. Terrasse und D. A. Morton.

Die Verf. resümiren ihre umfangreiche Arbeit, wie folgt: 1. Methylchavicol von Eykman und Estragol von Grimaux haben dasselbe Moleculargewicht und sind Metamere des Anethols. Aus den von verschiedenen Chemikern über beide Substanzen angestellten Untersuchungen müssen wir schliessen, dass sie identisch sind. 2. Flüssiges Metanethol hat auch dasselbe Moleculargewicht wie Anethol und ist ein Metameres dieser Substanz. Aus seinem chemischen Verhalten, in welchem es dem Anethol sehr ähnelt, und seinen physikalischen Eigenschaften muss es als ein Stereoisomeres des Anethols angesehen werden und ist wahrscheinlich die trans-Verbindung $\begin{matrix} HCC_6H_4OCH_3\,(p) \\ \| \\ CH_3CH \end{matrix}$. 3. Anisoïn, die harzige polymere Modification des Anethols, wirkt wie ein Colloid gegen die Lösungsmittel, Essigäther, Aceton und Benzol. 4. Festes Methanethol und das flüssige Isoanethol haben beide dasselbe Moleculargewicht und sind Polymere des Anethols. Da ihr Moleculargewicht 2 Mal so gross als das des Anethols ist, so sollten sie festes bezw. flüssiges Dianethol genannt werden. Da beide wie gesättigte Verbindungen wirken, ist es möglich, dass sie Derivate des Tetramethylens sind. 5. Für Anethol und seine Isomeren sind Namen angegeben worden (Propenylphenolmethyläther), welche in Uebereinstimmung sind mit den Vorschlägen der Genfer Conferenz und auch mehr in Uebereinstimmung mit dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand sind. 6. Durch Erhitzen von Anethol unter Druck auf 250—275° wird es umgewandelt in Isoanethol, den Methyläther des Parakresols $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{CH_3\,(p)}$ und den Methyläther des Parapropylphenols $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{C_3H_7\,(p)}$, indem unter diesen Bedingungen das Streben anscheinend besteht, gesättigte Verbindungen zu bilden. Weitere Arbeiten über diese Substanzen, besonders über das sog. flüssige Metanethol, sollen ausgeführt werden. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 845.) *γ*

Salze des Dinitro-α-naphthols mit verschiedenen Metallbasen.

Von T. H. Norton und H. Loewenstein.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um festzustellen, ob neben den bisher bekannten wenigen Salzen des Dinitro-α-naphthols noch andere Combinationen mit Metallbasen vorhanden wären, welche einen grösseren Grad von Löslichkeit besitzen, als das jetzt in so ausgedehntem Maasse benutzte commercielle Calciumsalz (Manchestergelb, Martiusgelb), oder besonders bestimmte Schwankungen zeigen in der der animalischen und vegetabilischen Faser ertheilten Farbe. Die Resultate zeigten, dass in letzterer Hinsicht das vorhandene Metall praktisch ohne Einfluss ist auf die färbenden Eigenschaften des Dinitro-α-naphthols, indem die in jedem besonderen Falle gelieferte Nüance im Wesentlichen diejenige ist, welche durch das freie Phenol oder sein Calciumsalz ertheilt wird. Die bisher untersuchten und analysirten Salze des Dinitro-α-naphthols sind die mit Natrium, Kalium, Ammonium, Baryum, Strontium, Calcium und Silber. Das angewandte Dinitro-α-naphthol wurde erhalten durch Fällen der conc. wässerigen Lösung des Handels-Calciumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, gründliches Waschen des Niederschlages mit Wasser, Trocknen und Extrahiren des freigemachten Phenols durch siedenden Alkohol. — Die Verf. stellten dar und beschreiben folgende Salze: Dinitro-α-naphthollithium $C_{10}H_5(NO_2)_2OLi$, amorphes, glänzendes, carmoisinrothes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether (1 : 300) löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Erhitzen auf 295° explodirt es vor dem Schmelzen. — Dinitro-α-naphtholmagnesium $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Mg$, röthliche, zu Rosetten gruppirte Nadeln. — Dinitro-α-naphtholzink $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Zn$, schöne röthlich-gelbe Nadeln. — Dinitro-α-naphtholkupfer $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Cu$, ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, am meisten unlöslich von allen bisher bekannten Naphtholsalzen. — Die Verf. führten dann noch Bestimmungen der Löslichkeit des Ammonium- und Calciumsalzes in Wasser aus. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 923.) *γ*

Ueber Halogeneiweissverbindungen.

Von F. Blum und W. Vaubel.

Unter Bezugnahme auf Blum's frühere Veröffentlichung[3]), die Arbeiten von F. Liebrecht[4]) und von Hopkins[5]) über den gleichen Gegenstand, sowie auf das Patent von Liebrecht und Röhmann[6]) theilen die Verf. mit, dass beim Versetzen einer Eiweisslösung (Ovoalbumin, Serumalbumin, Protogen etc.) mit Jod in Form von Jodjodkaliumlösung oder alkoholischer Tinctur unter Erwärmen eine bestimmte Menge Jod substituirend in das Eiweissmolecül eintritt. Weder Neutralisation noch stundenlanges Aufkochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien vermag diesem „Jodeiweiss" das Halogen zu entziehen. Auch Brom und Chlor wirken in gleicher Weise auf Eiweisskörper, sofern man die Brommischung einer etwas höheren Temperatur aussetzt, während Chlor schon in der Kälte einwirkt. Die Halogene verbleiben selbst dann noch im Eiweissmolecül, wenn man durch langes Kochen mit Lauge allmälich allen Schwefel aus dem Molecül entfernt hat. Die durch Ansäuern ihrer alkalischen Lösung ausgefällten entschwefelten Präparate lassen sich durch 90-proc. Alkohol in zwei Bestandtheile trennen, von denen der eine in reinem Alkohol löslich, der andere unlöslich ist. Die entschwefelten Präparate haben Säurecharakter (Eiweisssäuren), lösen sich in Alkalien und fallen aus dieser Lösung mit Schwermetallen aus. Die Biuretreaction liefern sie meistens nicht mehr, wohl aber geben sie mit Millon's Reagens nach längerem Kochen noch Rothfärbung. Das entschwefelte, mit Alkali gespaltene Chlorcaseïn enthielt 2,4—2,6 Proc. Chlor, das entsprechende Bromderivat 4,8—5 Proc. Brom und das Jodderivat bis 9,7 Proc. Jod. Die Zahlen für den in Alkohol löslichen und unlöslichen Theil lagen zumeist nahe zusammen. Der Aschegehalt war in den einzelnen Präparaten recht verschieden. Der Halogengehalt anderer Eiweisskörper, die in derselben Weise mit Alkalien gespalten wurden, lag den für das Caseïn erhaltenen Zahlen nahe. Myosin, Witte's Pepton, Somatose, Albumosen, Gelatine etc. lassen sich gleichfalls mit den Halogenen substituiren. Auch in diesen Halogeneiweissderivaten befindet sich das Halogen in ähnlich fester Bindung, wie in den zuvor besprochenen; sie geben das in das Molecül eingetretene Halogen nicht nur beim Kochen mit Säuren oder Laugen nicht wieder ab, sondern halten es auch starken Reductionsmitteln gegenüber, sowie beim Kochen mit Silbernitrat dauerhaft fest. Concentrirte Schwefelsäure und andere Oxydationsmittel aber lösen die Halogene aus ihrer Bindung. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 393.) *w*

Ueber Umlagerung bei den ungesättigten Säuren. Von R. Fittig, M. Ginsberg, N. Petkow und M. Fr. Schaak. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 1.)

Zur Kenntniss der β-Benzoylpropionsäure. Von M. Kugel. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 50.)

Ueber Isonitramine und deren Spaltung in untersalpetrige Säure. Von A. Hantzsch und A. Sauer. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 67.)

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 308.
[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 246.
[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 246.
[6]) Chem.-Ztg. *1895*. 19, 606; D. R. P. 79 926.

Ueber Tartrazine. Von R. Gnehm und L. Benda. (Lieb. Ann. Chem. *1897*. 299, 100.)

Zur Kenntniss der Chinaldin-β-carbonsäure. Von Ad. Claus und E. Momberger. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 373.)

Notiz über Bromirung des *o*-Aethoxychinolins. Von Ad. Claus und H. Howitz. (Journ. prakt. Chem. *1897*. 56, 390.)

Ueber einige Aminderivate von Dinitro-α-naphthol und dessen Chlorirung. Von T. H. Norton und Irwin J. Smith. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 927.)

Zersetzung von Heptan und Octan bei hohen Temperaturen. Von R. A. Worstall und A. W. Burwell. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 815.)

Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon. Von Paul C. Freer und Arthur Lachmann. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 878.)

Die Zersetzung von Sulfonsäureäthern durch Wasser, Säuren und Salze. Von J. H. Kastle, Paul Murrill und Jos. C. Frazer. (Amer. Chem. Journ. *1897*. 19, 894.)

Ueber einige Azoderivate des Naphthoresorcins. Von Siegfried Blumenfeld. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1897*. 7, 236.)

Ueber Aethyl-*o*- und -*p*-sulfobenzylanilin und Disulfodibenzylanilin. Von Emil Jolles. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1897*. 7, 238.)

4. Analytische Chemie.

Die quantitative Trennung der Halogene.

Von R. S. Swinton.

Bei dem namentlich für pharmaceutische Zwecke geeigneten Verfahren löst man zur Bestimmung des Jods in irgend welchen Haloidgemischen eine etwa 0,2 g entsprechende Menge der Substanz in 10 ccm Wasser, fügt unter Kühlung des Behälters langsam ca. 5 ccm reine Schwefelsäure hinzu und schüttelt dann kräftig zunächst mit 5 ccm Phenol (90-proc.) und dann mit 20 ccm gesättigtem Bromwasser, wobei keine Spur Brom ungebunden bleiben darf. Das Jod wird grösstentheils durch das Brom frei gemacht, und der Ueberschuss an letzterem giebt mit dem Phenol Tribromphenol. Man wäscht nun das Jod durch successive Mengen von 10 ccm Chloroform aus, bis letzteres farblos ist, wiederholt die Behandlung mit Phenol und Brom, wäscht wieder mit Chloroform aus etc., bis alles Jod in Chloroform gelöst ist. Die vereinigten Chloroformmengen werden mit Wasser überschichtet und mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung und Stärkekleister als Indicator titrirt. 1 ccm der Thiosulfatlösung entspricht 0,01655 g Jod. Diese Arbeitsweise eignet sich gut zur Prüfung des Jodeisensyrups, nachdem derselbe mit dem 3-fachen Volumen Wasser verdünnt ist.

Zur Bestimmung von Bromiden in Gegenwart von Jodiden und Chloriden löst man 0,2—0,3 g des Salzes in 10 ccm Wasser, das mit 2 ccm eines gekühlten Gemisches von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser angesäuert ist, giebt zuerst etwa 20 ccm Chloroform, hierauf einen Ueberschuss von gesättigter Kaliumpermanganatlösung hinzu, schüttelt kräftig, giebt das Chloroform, welches das frei gemachte Brom gelöst enthält, in eine 20 ccm alkoholische Jodkaliumlösung enthaltende Flasche und wiederholt die Behandlung mit Chloroform, bis die Waschwässer farblos sind. Das Brom ersetzt die äquivalente Menge Jod im Jodkalium, und die Lösung wird nach starkem Verdünnen mit Wasser mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat titrirt. 1 ccm des letzteren entspricht 0,007976 g Brom.

Zur Bestimmung der 3 Halogene neben einander löst man 10 g des Salzgemisches in 250 ccm Wasser und ermittelt in 10 ccm der Lösung das Jod, wie angegeben. Zur Brombestimmung säuert man 10 ccm mit 2 ccm Schwefelsäure 1:2 an, entfernt das Jod durch Zufügen des theoretischen Volumens $\frac{n}{5}$-Kaliumpermanganatlösung (der 5. Theil der zum Titriren des Jods in 10 ccm der Lösung erforderlichen Anzahl ccm der $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung) und schüttelt sorgfältig mit Chloroform aus. Letzteres giebt man, wie oben angegeben, in eine alkoholische Jodkaliumlösung, macht das rückständige Brom durch einen Ueberschuss an Permanganatlösung frei (s. oben) und wäscht das Brom sorgfältig mit Chloroform aus, das man wieder in die alkoholische Jodkaliumlösung giebt. Das Brom macht eine äquivalente Menge Jod frei, welches nach der Verdünnung mit viel Wasser mittelst $\frac{n}{10}$-Thiosulfat bestimmt wird. Das Chlor wird schliesslich bestimmt, indem man 10 ccm der Lösung mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator titrirt und von dem so gefundenen Gesammtgehalte an Halogen das gefundene Brom und Jod in Abzug bringt. (Pharm. Journ. *1897*, 562.) *w*

Zinnbestimmung in Zinnoxydsalzen.

Von A. Fraenkel und J. Fasal.

Zur Abscheidung des Zinns haben die Verf. an Stelle von Zink Aluminium angewendet. Sie empfehlen folgende Vorschrift: Von der zu untersuchenden Zinnoxydsalzlösung wird eine 0,2—0,4 g Sn enthaltende Menge in einen Kolben gebracht, mit einigen Tropfen conc. HCl versetzt, und etwa 0,5—1 g Aluminiumdraht zugegeben. Unter gelindem Erwärmen wird die Zinnausscheidung eingeleitet. Ihre Beendigung kann an der alsdann reichlicher eintretenden Wasserstoffentwickelung, sowie daran erkannt werden, dass ein neuerdings zugesetztes Stückchen Aluminiumdraht sich mit keiner Schicht von Zinn mehr überzieht. Dies wird in ca. $\frac{1}{2}$ Stunde sicher der Fall sein. Nunmehr setzt man etwa 10 ccm conc. HCl hinzu und erhitzt mit kleiner directer Flamme, bis auch die letzten Spuren von Zinn gelöst sind und keinerlei Wasserstoffentwickelung mehr bemerkbar ist, wozu etwa 15 Minuten erforderlich sein werden. — Die Titration des gebildeten Zinnchlorürs kann mit eingestellter Jodlösung vorgenommen werden, wobei die Flüssigkeit vorher mit Natriumbicarbonat unter Zusatz von Seignettesalz schwach alkalisch zu machen ist. Auf eine vorübergehende Ausscheidung von Weinstein sei dabei aufmerksam gemacht. Auch die von Fraenkel ausgearbeitete Kaliumbichromatmethode[7]) lässt sich ganz gut anwenden, doch muss vorher der grössere Theil der Salzsäure neutralisirt werden. Aus den mitgetheilten Analysenresultaten ergiebt sich allgemein, dass bei der Titration von Zinnchlorürlösungen etwas zu niedrige Resultate erhalten werden, was aber der Anwendung dieser Methode für technische Zwecke keinen Eintrag macht. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1897*, 227.) β

Analyse von Lagermetall-Legirungen nebst einer neuen volumetrischen Methode zur Bestimmung von Kupfer

Von W. E. Garrigues.

In der vorliegenden, ausgedehnten Arbeit beleuchtet Verf. die Ungenauigkeiten bei den gebräuchlichsten Methoden zur Analyse von Bronze, Messing und Weissmetall, zusammengesetzt aus Cu, Sn, Sb, Pb, Zn, Fe, P und As, und die Mittel, dieselben zu vermeiden. Von besonderem Interesse ist die folgende neue Methode zur Bestimmung des Kupfers. Dieselbe beruht auf der Fällung des Kupfers als Cuprothiocyanat (nach Rivot) und alkalimetrischer Bestimmung der gebundenen Thiocyansäure. Die Lösung wird mit möglichst wenig Schwefelsäure eingedampft, um alle flüchtigen Säuren zu vertreiben; nach dem Verdünnen wird mässig erwärmt und schweflige Säure zugefügt, bis deren Gegenwart durch den Geruch deutlich zu erkennen ist. Dann fällt man mit einem Alkalithiocyanat. Wenn die Flüssigkeit sich vollkommen klar absetzt, was durch weiteres Erwärmen befördert wird, so wird filtrirt und gut mit Wasser gewaschen. Das Filter mit Inhalt wird nun in das Becherglas, in dem die Fällung ausgeführt war, zurückgebracht, mit einem gemessenen Ueberschusse von $\frac{n}{1}$-Aetzalkali einige Minuten gekocht, dann abgekühlt und auf ein passendes Volumen (200 ccm) aufgefüllt. Nach dem Filtriren durch ein trockenes Filter nimmt man vom Filtrate eine Quantität gleich der Hälfte des Volumens der ursprünglichen Lösung und titrirt mit $\frac{n}{1}$-Säure und Methylorange bis zur Neutralität. Bei diesem Verfahren wandelt das Aetzalkali das Cuprothiocyanat um in Cuprohydroxyd und Alkalithiocyanat, welch letzteres gegen Methylorange neutral ist. Die Reaction verläuft quantitativ nach der Gleichung: $2\,CuSCN + 2\,NaOH = Cu_2(OH)_2 + 2\,NaSCN$. Nach dem Verf. hat diese Methode weit grössere Genauigkeit als die Jodidmethode. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897*. 19, 934.) γ

Bestimmung von Eisen in Erzen.

Von B. O. Davis.

Der Verf. giebt eine auf den Cleopatra-Gruben in Colorado übliche Methode für die Eisenbestimmung bekannt. 1 g Erz wird in 10 ccm starker Salpetersäure gelöst (bei schwer zersetzbaren Erzen setzt man noch Salzsäure hinzu). Nach der Zersetzung giebt man noch heiss 10 ccm conc. Schwefelsäure hinzu und vertreibt durch Kochen die anderen Säuren. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50 ccm Wasser und filtrirt. Das Filtrat enthält alle löslichen Sulfate; durch eingelegte Aluminiumblechstreifen geschieht die Reduction zu Ferrosalz, welches mit Permanganat titrirt wird. Vorhandenes Kupfer setzt sich auf dem Aluminium ab und kann nachher nach einer beliebigen Methode bestimmt werden. (Eng. and Mining Journ. *1897*. 64, 696.) *nn*

Die Diamanten des Eisens und Stahls.

Von Léon Franck.

Der Verf. veröffentlicht als Ergänzung zu seinen früheren Mittheilungen[8]) einen genauen Analysengang, um die Diamanten von den beigemengten Carbiden, Silicaten etc. zu trennen. 300—500 g nussgrosse Stücke (nicht Bohrspähne!) Eisen oder Stahl werden in conc. Salpetersäure gelöst (Königswasser ist unbrauchbar) und zwar in einer grossen Porzellanschale auf dem Wasserbade. Nach 3 Stunden ist die Lösung erfolgt. Man verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser, lässt erkalten und absetzen und reinigt den Rückstand durch Abgiessen der Lösung in andere Schalen und Behandeln mit heissem Wasser. Um den Diamanten von den verschiedenartigsten Kohlenstoffverbindungen, Eisen- und Mangancarbiden und Siliciden zu befreien, behandelt man am besten den Rückstand in einer Platinschale mit conc. kochender Flusssäure. Man erhält die Säure zweimal $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Sieden. Die Silicate gehen in Lösung, der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen. Reste von Fluorverbindungen werden durch Kochen mit Schwefelsäure entfernt, letztere wird wieder ausgewaschen. Das Zerstören des amorphen Kohlenstoffs geschieht durch längeres Kochen mit conc. Salpetersäure,

[7]) Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1892*, 223.

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1896*. 20, 254; *1897*. 21, 154, 165.

wodurch auch noch vorhandene Carbide zerstört werden. Im Rückstande bleiben Graphite, Siliciumcarbid und krystallisirter Kohlenstoff. Erstere werden dadurch zerstört, dass man den ausgewaschenen trockenen Rückstand in einem „Aufschliessungskolben" *(jedenfalls ein für die Goldscheidung bestimmtes Kölbchen. D. Ref.)* mit 2 g chlorsaurem Kali und 10—12 ccm conc. Salpetersäure einen ganzen Tag lang im Wasserbade bei 60—80° behandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen folgt eine ebensolche 12-stündige Behandlung. Die gebildeten Graphitoxyde schwimmen auf der Flüssigkeit und werden beim Auswaschen mit abgegossen. Der Rest wird mit kochender Schwefelsäure behandelt, der Kolben mit Wasser gefüllt und der Rückstand durch Umstülpen in eine Platinschale entfernt. Hierin erfolgt eine nochmalige Behandlung mit Flusssäure, dann mit Schwefelsäure und zuletzt wieder mit Flusssäure. Der Rückstand wird dann mit Methylenjodid, (spec. Gewicht 3,4), in Berührung gebracht. In dem zu Boden gesunkenen Theile befindet sich dann der krystallisirte Kohlenstoff und sehr kohlenstoffreiches Siliciumcarbid. Dieser Bodensatz wird der mikroskopischen Untersuchung unterworfen; wobei auch der Polarisator zur Entscheidung mit herangezogen werden kann. (Stahl u. Eisen *1897.* 17, 1063.) *nn*

Bestimmung der Mineralbestandtheile in Gummiwaaren.

Von L. de Koningh.

5 g der feinst zertheilten Probe werden in einem bedeckten Becherglase mit 50 ccm rauchender Salzsäure behandelt, und nach einstündigem Einweichen wird das Ganze eine weitere Stunde auf 70° erwärmt. Sodann werden 50 ccm Wasser hinzugesetzt, und das Unlösliche wird auf einem Filter gesammelt. Das Waschen mit siedendem Wasser nimmt einige Zeit in Anspruch, da die Säure das Gummi ungeheuer aufschwellt; nachdem jedoch 1 l Wasser angewendet ist, sind die Waschwässer im Allgemeinen frei von Säure. Der Rückstand wird nun vorsichtig von dem Filter in eine gewogene Porzellanschale gebracht, was sich praktisch leicht ausführen lässt. Nach dem Trocknen auf dem offenen Wasserbade wird die Schale im Luftbade 3 Stunden lang auf 105° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird sie gewogen, und das Resultat ist Gummi minus den grösseren Theil seiner löslichen Asche. Der Rest der Asche wird dann durch Glühen gefunden. Einige vom Verf. untersuchte Proben, welche beim einfachen Glühen ca. 50 Proc. Asche lieferten, gaben nur 10 Proc. nach der Säure-Behandlung, und die Asche erwies sich als hauptsächlich aus Baryumsulfat bestehend. Wenn man zwischen Schwerspath und Silicaten zu unterscheiden wünscht, benutzt Verf. immer noch ein von ihm vor mehreren Jahren angegebenes Verfahren, welches darauf beruht, dass Baryumsulfat in heisser Schwefelsäure löslich ist und durch Zusatz von Wasser wieder vollständig ausgefällt werden kann. Das saure Filtrat kann, wenn gewünscht, weiterer Analyse unterworfen werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1897.* 19, 952.) *γ*

Zuckerbestimmung in Abfall-Laugen.

Von Diehn.

Man bringt mittelst Pipette 50 ccm der Lauge in ein 100 ccm-Kölbchen, fügt 5 ccm starke Tanninlösung und 20 ccm Bleiessig zu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, filtrirt und polarisirt, was stets leicht und sicher gelingt; die Hälfte des abgelesenen Betrages ist der Zuckergehalt in Volumprocenten. (D. Zuckerind. *1897.* 22, 1798.) *λ*

Ueber Fehling'sche Lösung.

Von B.

Die von Jovitschitsch[9]) unlängst veröffentlichten Versuche über Reduction Fehling'scher Lösung durch Mineralsäuren sind durchaus irrthümlich und beruhen vermuthlich auf Anwendung mangelhafter oder aus unreinen Materialien dargestellter Fehling'scher Lösung (s. die Literatur über diese Lösung in Lippmann's „Chemie der Zuckerarten"). (Centralbl. Zuckerind. *1897.* 6, 245.) *λ*

Centrifugal-Butyrometer. Von Basègne. (Bull. Ass. Belge Chim. *1897.* 11, 187.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber die Verbreitung und die biologische Bedeutung der Furfuroide im Ackerboden.

Von Jul. Stoklasa.

Bacillus mesentericus (Flügge) lieferte nach der Methode von Tollens und Krüger 1,69, Pleurococcus 2,23, Nostoc 3,66, Fastigiaria forcellata 1,60, Fucus vesiculosus 3,84, Laminaria saccharina 4,23, Parmelia 2,39, Lecanora 2,24, Hypnum Schreberi 3,50, Dicranum 5,80, Sphagnum cymbifolium 8,41, Pteris aquilina 10,24, Aspidium 10,4, Equisitum arvense mit gelbem Stengel 18,21, mit grünem Stengel 11,45, Lycopodium 13,2, Carex acuta vor der Blüthe im oberen Theile 10,6, in der Wurzel 14,4, Calluna vulgaris im oberen Theile 9,4, in der Wurzel 12,6 Proc. Furfurol, auf die Trockensubstanz berechnet. Der unter Lecanora befindliche Boden lieferte 0,32 Proc. Furfurol und enthielt 273000 vegetative Keime im Gramm, der unter Dicranum befindliche 0,67 Proc. und 830000 Keime, ein schwarzer Ackerboden lieferte 0,75 Proc. Furfurol, der Torf von Milčic in Böhmen aus einer Tiefe von 10 cm 8,7, aus 200 cm 0,89 Proc. Furfurol, sämmtlich auf Trockensubstanz berechnet. Bei der Carbonisation von Pflanzenstoffen entstehen Körper, die mit Salzsäure destillirt einen flüchtigen, ein braunes Phloroglucid gebenden Stoff entwickeln, wie man z. B. bei fossilem Holze finden kann. (Časopis pro průmysl chemický *1897.* 7, 309, 347.) *js*

[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* 21, 288.

Ueber Rübensamenzucht. Von Geschwind. (Sucr. indigène *1897.* 50, 621.)

Ueber den Anbau werthvoller Rübensamen. Von Desprez. (Sucr. indigène *1897.* 50, 635.)

Die Auswahl der Mutterrüben. Von Doerstling. (Blätter f. Rübenbau *1897.* 4, 369.)

Anbau des Rübensamens. Von Lubansky. (Blätter f. Rübenbau *1897.* 4, 371.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Die Gegengifte des Arseniks.

Von Bohumil Kraft.

Auf Veranlassung von Prof. Aug. Bělohoubek wurden die Gegengifte bei verschiedenen Bedingungen auf ihre Fällkraft geprüft und gesucht, wie man ohne Einführung neuer Präparate in Pharmakopöen das beste Mittel schnell frisch darstellen könnte. Soll Magnesiahydrat (nach Pharm. austr. VII dargestellt) in 15 Minuten bei 18° C. Arsenik vollständig ausfällen, so muss das Gewichtsverhältniss $Mg(OH)_2:As_2O_3 = 263:1$ sein. Bei längerer Einwirkung, bei 38° C., und wenn das zur Darstellung des Hydrates verwendete Oxyd schwach geglüht wurde, ist die Fällung besser, bei Gegenwart von Salzen geringer. Für die vollständige Fällung mit 7 Tage altem Eisenoxydhydrat in 5 Minuten bei 18° C. ist das Gewichtsverhältniss $Fe(OH)_3:As_2O_3 = 13,13:1$ nöthig, in 30 Minuten 10,93:1, bei einem 30 Jahre alten in 15 Minuten 393,8:1. Durch Erwärmen auf 38°, Zusatz von künstlichem Magensafte und Darstellung des Hydrates aus concentrirten Lösungen sinkt die Fällkraft. Bei dem Fuchs'schen Antidotum (Pharm. Hung.) muss das Verhältniss $Fe(OH)_3:As_2O_3 = 10,63:1$ sein, wenn Arsenik in 15 Minuten durch ein 7 Tage altes Präparat bei 18° C. vollständig gefällt werden soll. Die Fällkraft steigt durch verlängerte Einwirkung und durch Erwärmen auf 38° C. und nimmt ab mit dem Alter des Präparates. Bei dialysirtem Eisenoxydhydrat ist es am vortheilhaftesten, dieses gleich mit Magnesiahydrat zu versetzen. Das Gewichtsverhältniss zwischen Gesammteisenoxydhydrat und Arsenik muss sein:

9,35:1	beim	„Eisenoxychlorid Pharm. Germ. III"				mit	5,957 Proc. $Fe(OH)_3$ und 1,114 Proc. $FeCl_3$.			
9,44:1	bei	dialys. Hydrat	mit	3,606	Proc. $Fe(OH)_3$	u.	0,1779	Proc.	$FeCl_3$.	
10,40	„	„	„	6,184	„	„	„ 0,4943	„	„	
11,44	„	„	„	7,10	„	„	„ 0,587	„	„	(Merck).
11,49	„	„	„	6,586	„	„	„ 1,084	„	„	(Gehe).
12,12	„	„	„	6,364	„	„	„ 0,6106	„	„	(Fragner).

Die Fällung wird befördert, wenn man auf 38° C. erwärmt, geschwächt, wenn man anstatt Magnesiahydrat künstlichen Magensaft oder Salze, besonders Chlorcalcium oder schwefelsauren Kalk, zusetzt. Als Arsenikgegengift ist also zu verwenden: Ferri hydrooxydati dialysat. (oder Ferrioxychlorid Pharm. Germ. III) 200 g, aquae destill. 200 g, Magnes. oxydat. 5 g. (Časopis Českého lékárnictva *1897.* 16, 285.) *js*

Bestimmung des Oeles in Emulsionen.

Von Aug. Schneegans.

Die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung des Oeles in Emulsionen bereiten oft unerwartete Schwierigkeiten. Verf. empfiehlt folgendes, etwas umständliches Verfahren, welches sicher zum Ziele führt: 300 Th. der Oel-Gummi-Emulsion werden mit 50 Th. weissen Thons und groben Sandes eingedampft. Gegen Ende der Operation werden 50 Th. entwässertes schwefelsaures Natrium zugesetzt und das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren zur Trockne gebracht. Die Masse wird gepulvert, im Extractionsapparate mit Aether ausgezogen, letzterer verdunstet und der Oelrückstand gewogen. Die mit Hülfe von Eigelb bereiteten Oel-Emulsionen werden in einem zugekorkten Medicinglase einige Zeit auf 100° erwärmt. Die Eiweisskörper des Eigelbes werden dadurch zum Gerinnen gebracht, und die trübe Flüssigkeit lässt sich nun leicht mit Aether ausschütteln. Dabei darf man jedoch nicht ausser Acht lassen, dass die ätherlöslichen Bestandtheile des Eigelbes (Fett und Lecithin) ebenfalls in den Aether übergehen und bei der Berechnung (im Durchschnitt 6 g) in Abzug zu bringen sind. In den Samen-Emulsionen lässt sich das Oel nach diesem letzteren Verfahren nicht bestimmen. Man benutzt dann die für die Oel-Gummi-Emulsionen angegebene Methode. (Journ. Pharm. Els.-Lothr. *1897.* 24, 321.) *β*

Zur Prüfung der Fluidextracte.

Von O. Linde.

Das spec. Gewicht der Fluidextracte ist abhängig von der Zusammensetzung des zu ihrer Darstellung benutzten Lösungsmittels, vom Feuchtigkeitsgehalte der betr. Droge und von der Menge der ausgelaugten Extractivstoffe, welche den Verdampfungsrückstand des Extractes bilden. Stellt man, wie Verf. vorschlägt, die Fluidextracte auf einen bestimmten Gehalt an Extractivstoffen ein, so kann das spec.

Gewicht nur innerhalb geringer Grenzen schwanken. So ergaben sich für correct bereitete Fluidextracte folgende spec. Gewichte: Cascara sagrada 1,064—1,072, Frangula 1,042—1,049, Hydrastis 0,964—0,981, Mutterkorn 1,040—1,046. Bezüglich der weiteren Prüfung stellt Verf. folgende Forderungen: Cascara sagrada: 1 ccm mit 9 ccm Wasser verdünnt gebe eine trübe Mischung von bräunlich-gelber Farbe. 5 ccm davon werden auf Zusatz von 1 ccm Salmiakgeist klar und braunroth; die übrigen 5 ccm mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung tiefbraun. Frangula: 1 ccm mit 9 ccm Wasser eine trübe Mischung von rothbrauner Farbe. Ferner dieselben Reactionen wie voriges. Hydrastis: 1 Tropfen des Fluidextractes muss 250 ccm Wasser deutlich gelb färben. 6 Tropfen mit 20 ccm Wasser gelbe, opalisirende Flüssigkeit. 5 ccm davon mit 2 ccm conc. Schwefelsäure gemischt und mit Chlorwasser überschichtet geben an der Berührungsstelle eine rothe Zone. Weitere 5 ccm mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 2 ccm Mayer's Reagens versetzt, müssen sofort einen flockigen, gelben Niederschlag geben. Mutterkorn: 1 ccm mit 7 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure gemischt, werde auf Zusatz von 2 ccm Mayer's Reagens undurchsichtig getrübt und gebe nach kurzer Zeit einen gelblich-weissen Niederschlag. Eine Mischung aus 5 ccm Fluidextract, 5 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure werde durch 1 ccm Pikrinsäurelösung (1 : 150) sofort getrübt und nach einigen Minuten flockig gefällt. (Pharm. Central-H. *1897*. 38, 881.) *s*

Neues Verfahren zur Prüfung von Pepsin.

Von A. H. Allen.

Die üblichen Verfahren der Pepsin-Untersuchung sind insofern mangelhaft, als sie nicht die Unterscheidung und Bestimmung der einzelnen Producte der Verdauung gestatten. Verf. empfiehlt für diesen Zweck das folgende Verfahren. Etwa 1 g von käuflichem Eiweiss wird gepulvert in einer 100 ccm-Flasche mit 20 ccm warmem Wasser behandelt, worauf man nach erfolgter Lösung in siedendem Wasserbade erhitzt, um das Eiweiss zu coaguliren, dann kühlt, bis die Temperatur nicht mehr 40° C. ist, 0,1 g des zu prüfenden Pepsins und weiter 25 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure zufügt, auf 40° erwärmt und 3 Stunden auf dieser Temperatur belässt. Hierauf wird das zum Neutralisiren der Säure genau erforderliche Quantum $\frac{n}{10}$-Natriumcarbonat zugegeben, 10 Minuten lang im Wasserbade auf 90° erhitzt, gekühlt, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Der Niederschlag besteht aus Syntonin und unverändertem Albumin, während das Filtrat die entstandenen Albumosen und Peptone enthält. 50 ccm des Filtrats werden in der Kälte behufs Fällung der Albumosen mit gepulvertem Zinksulfat gesättigt (wozu etwa 60 g desselben erforderlich sind); sodann lässt man unter gelegentlichem Schütteln $^1/_2$ Stunde stehen und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und zur Fällung der Peptone mit einem Ueberschuss an Bromwasser behandelt. Den Niederschlag filtrirt man durch Asbest, behandelt ihn in noch feuchtem Zustande mit starker Schwefelsäure und bestimmt den Stickstoff nach Gunning's Modification des Kjeldahl'schen Processes. Dem in dem Pepsin enthaltenen Stickstoff entsprechend ist eine Correctur vorzunehmen. Durch Multipliciren des gefundenen Stickstoffs mit 6,3 erhält man das Pepton. Wo Kjeldahl's Verfahren nicht gut anwendbar ist, kann man den mit Brom erhaltenen Niederschlag in heissem 95-proc. Alkohol lösen, die Lösung bei 100° zur Trockne verdampfen und den Rückstand wägen. Das Gewicht giebt multiplicirt mit 0,87 das entsprechende Pepton. Der Albumosegehalt kann ermittelt werden durch Bestimmung des Stickstoffs in dem Zinkniederschlage, nachdem man denselben mit gesättigter Zinksulfatlösung gewaschen hat, oder durch Bestimmung des Stickstoffs in dem Rest des Filtrats von dem coagulirten Syntonin etc., mit oder ohne zuvorige Fällung mittelst Brom, nach Kjeldahl's Process. (Pharm. Journ. *1897*, 561.) *w*

Fluidextract aus Senecio Jacobaea. Von W. Kirkby. (Pharm. Journ. *1897*, 543.)

Rationelle Darstellungsweise der Fluidextracte. Von F. Musset. (Pharm. Central-H., *1897*. 38, 861.)

Pharmaceutisches unter den Schriftzeichen der Hieroglyphen. Von v. Oefele. (Pharm. Central-H., *1897*. 38, 864.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Chemische und pharmakologische Untersuchungen über die Alkaloide der Lycoris radiata Herb.

Von K. Morishima.

Die Pflanze, in Japan wild auf Wiesen wachsend, hat eine Zwiebel von meist eiförmiger Gestalt, etwa 3 cm dick, 4 cm hoch, mit schwärzlich-brauner Schale, weissem, aus parallel-nervigen Schichten zusammengesetztem Fleisch, am Grunde mit einem Kranze von Nebenwurzeln. Sie wurde früher namentlich als Brechmittel angewendet. Verf. isolirte daraus zwei Alkaloide, Lycorin, aus schwefelsaurer Lösung durch Natriumcarbonat fällbar, und Sekisanin. Lycorin $C_{32}H_{32}N_2O_8$, farblose, ziemlich grosse, polyedrische Krystalle (aus wasserhaltigem Alkohol), färbt sich von 235° an gelb, zersetzt sich bei 250° zu tiefbrauner Harzmasse, kaum löslich in Wasser, schwer in Aether, Alkohol, Chloroform. Die Lösungen in Säuren geben mit den bekannten Alkaloidreagentien Niederschläge. Goldsalz leicht zersetzlich, Platindoppelsalz schmilzt bei 210°. $KMnO_4$ erzeugt in neutraler Lösung einen braunen Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Salzsäure mit schön blauer Fluorescenz löst; solche wird auch durch Bromwasser in verdünnter Lösung hervorgerufen, in conc. H_2SO_4 zunächst farblose, bald ockerrothe Lösung, in conc. HNO_3 bräunlich gelbe. Durch Froehde's Reagens erst schmutziggrüne, dann blaue Färbung, durch Auflösung von $KMnO_4$ in conc. Schwefelsäure gelb, violett, dann wieder gelb. Chlorhydrat $C_{32}H_{32}N_2O_8 . 2HCl + 2H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 208°, schmeckt stark bitter. Es bewirkt bei Fröschen allgemeine Lähmung des Centralnervensystems, Tod durch Lähmung des Herzmuskels, bei Warmblütern Erbrechen, dann Durchfall, schliesslich allgemeinen Collaps. Athmung und Blutdruck werden nicht besonders beeinflusst. Bei subcutaner Injection bewirkt es an den Injectionsstellen keinerlei Reizung. Sekisanin $C_{34}H_{34}N_2O_9$ oder $C_{34}H_{36}N_2O_9$ krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, langen, vierseitigen Säulen ohne Krystallwasser vom Schmelzpunkte ca. 200°, geruch- und geschmacklos. Selbst in kochendem Wasser kaum löslich, wenig in Aether, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol. Aus sauren Lösungen durch Natriumcarbonat nur theilweise in Flocken fällbar, durch Alkalilauge gleichfalls fällbar, aber im Ueberschusse löslich. Platindoppelsalz schmilzt bei 194°. Mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge, mit Bromwasser oder $KMnO_4$ keine Fluorescenzerscheinungen. Conc. Schwefelsäure löst mit schön gelber Farbe, conc. HNO_3 färbt gelb, ebenso Froehde's Reagens. Conc. H_2SO_4 und $KMnO_4$ färben röthlich, dann violett, zuletzt gelb. Krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden. Physiologisch ist es völlig unwirksam. (Arch. experiment. Pathol. *1897*. 40, 221.) *sp*

Beiträge zur Chemie der Amyloidentartung.

Von N. P. Krawkow.

Mit Rücksicht auf das von Oddi beobachtete Vorkommen von Chondroitinschwefelsäure in Amyloidleber wurde das Auftreten dieser Säure genauer erforscht, und es wurde festgestellt, dass sie ausser im Knorpel auch in denjenigen normalen Geweben sich findet, welche reichliche Mengen elastischer Elemente enthalten. Die bisherigen Methoden zur Darstellung der Amyloidsubstanz gaben dieselbe nicht in reinem Zustande. Verf. wäscht die Amyloidmasse, nach Befreiung von Kapseln, Gefässen etc. und mechanischer Zerreibung, mit schwacher Ammoniaklösung, bis die Waschflüssigkeit fast klar und farblos und frei von Chondroitinschwefelsäure ist. Dann wird sie bei 38° der Verdauung durch Magensaft unterworfen. Das Amyloid bleibt dabei unverdaut, wird aber zum grössten Theile in eine in Ammoniak leicht lösliche Form übergeführt. Aus der ammoniakalischen Lösung durch Säure gefällt, zeigt die Substanz einen nicht unbedeutenden Phosphorgehalt; da dieser aber bei normalen und amyloidentarteten Lebern annähernd gleich hoch gefunden wurde, schrieb ihn Verf. der Anwesenheit von Nucleïnen zu. In der That gelang es, eine weitere Trennung herbeizuführen durch Behandlung des frisch gefällten Niederschlages mit Barytwasser, welches bekanntlich Nucleïne nicht löst. Durch Fällung des Filtrates mit Säure wurde dann eine Substanz erhalten, welche die Amyloidreaction giebt und phosphorfrei ist. Von den Reactionen kann nur die mit Anilinfarbstoffen als chemisch charakteristisch gelten, während die Jodreaction nur bei bestimmten physikalischen Zuständen eintritt. Die Analysen verschiedener Präparate ergaben:

	1	2	3	4	5
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
C	49,94	49,06	48,86	48,94	50,38
H	6,65	6,75	6,76	7,02	6,80
N	13,79	13,87	—	14,07	13,94
S	2,89	2,65	—	2,83	—
P	0,10	Spuren	—	Spuren	—

Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung nicht in allen Fällen dieselbe. Die nähere Untersuchung zeigte nämlich, dass die Amyloidsubstanz eine Verbindung von Chondroitinschwefelsäure mit einem Eiweisskörper ist, welch letzterer bei der Verdauung wahrscheinlich ohne Lösung der Verbindung in eine Albumose übergeht. Die Bindung der Chondroitinschwefelsäure ist nicht wie in den anderen Geweben eine lockere, salzartige, sondern eine feste, vielleicht esterartige. Die Sprengung erfolgte durch Einwirkung von Kupferacetat und Kalilauge. Nach diesen Feststellungen gelang der Nachweis, dass auch im normalen Organismus, entgegen der bisherigen Anschauung, kleine Mengen amyloidartiger Substanz auftreten. Verf. führte diesen Nachweis besonders an normaler Aortenwandung vom Pferde durch. (Arch. experim. Pathol. *1897*. 40, 195.) *sp*

Ueber die Ausscheidung des Jodothyrins durch die Milch.

Von Ivar Bang.

Die erwähnte Ausscheidung wird daraus gefolgert, dass bei einem Kinde angeborener Kropf einen Rückgang zeigte, als die säugende, mit Struma behaftete Mutter einer Thyrojodin-Behandlung unterzogen wurde. Ein Beweis, dass wirklich Thyrojodin als solches in die Milch übergegangen, wurde nicht versucht, hätte aber gerade hier erhebliches Interesse. Ein Umstand spricht dagegen: die günstige Veränderung

bei dem Kinde war am bedeutendsten zu Anfang der Behandlung, als auch bei der Mutter guter Erfolg erzielt wurde; gerade in dieser Zeit musste aber von dem mütterlichen Organismus am meisten Jodothyrin in Anspruch genommen werden, zur Ausscheidung durch die Milch also weniger verfügbar sein. (Berl. klin. Wochenschr. *1897.* **34**, 1136.) *sp*

Unorganisirte Fermente der Milch: ein neuer Factor bei der Käsereifung.

Von S. M. Babcock und H. L. Russell.

Wird Milch mit reichlichen Mengen solcher chemischer Substanzen in Berührung gehalten, welche Bakterien abtödten, die Wirkung unorganisirter Fermente aber nicht gänzlich aufheben, so erleidet sie ganz ähnliche Veränderungen wie bei der normalen Käsereifung; sie wird coagulirt, und ein Theil des Caseïns wird in lösliche Form übergeführt. Nach den üblichen Methoden der Isolirung von Fermenten wurden Extracte erhalten, welche ausgesprochen proteolytische Wirkung haben und Wasserstoffsuperoxyd reduciren. Darunter ist ein Enzym, welches Milch coagulirt, und ein verdauendes Enzym, das in neutraler oder schwach alkalischer Lösung wirksamer ist als in saurer, wahrscheinlich aber auch ein solches, welches in saurer Lösung ebenso gut wirkt. Durch Einwirkung von Hitze wird die Activität aufgehoben. Es wird aus diesen Beobachtungen geschlossen, dass auch abgesehen von den Bakterien der Milch durch deren eigene Enzyme normale Käsereifung bewirkt werden kann, und dass diese Enzyme stets dabei mitwirken. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* 2. Abth. **3**, 615.) *sp*

In Essigsäure lösliches Albumin im Harn eines an der Bright'schen Krankheit Leidenden.

Von Achard, E. Weil und Gourdet.

Unter Bezugnahme auf die Mittheilung Mercier's[10]) über das Vorkommen eines in sehr verdünnter Essigsäure löslichen Albumins im Harn epileptischer Frauen theilen die Verf. mit, dass sie dieselbe Wahrnehmung an dem Harn eines an der Bright'schen Nierenkrankheit leidenden Patienten gemacht haben. Der Harn enthielt 15 g eines Eiweisskörpers, der sich in sehr schwacher Essigsäure löste; derselbe kam nur vorübergehend in dem Harn vor. (Semaine médicale *1897.* **17**, 474.) *w*

Versuche über den Antagonismus temperaturverändernder Wirkungen.

Von Erich Harnack und Fr. Schwegmann.

Frühere Untersuchungen von Harnack und seinen Schülern haben gezeigt, dass, abgesehen von antipyretisch wirkenden Mitteln, mindestens zwei Gruppen von Substanzen existiren, welche, augenscheinlich durch Einwirkung auf nervöse Centren, bei gesunden Warmblütern beträchtliche Erniedrigung der Körpertemperatur bewirken. Gruppe I, die Anaesthetica umfassend, wirkt bei allen Thierarten in diesem Sinne; Gruppe II, welche eine Anzahl krampferregender Gifte (Santonin, Pikrotoxin, Coriamyrtin, Strychnin, Brucin) enthält, besonders bei Pflanzenfressern. Aus theoretischen Erwägungen gelangten die Verf. zu der Ansicht, dass beide Gruppen sich gegenüber einer bestimmten temperatursteigernden Wirkung verschieden verhalten müssen. Es zeigte sich in der That, dass die Substanzen aus Gruppe I der Temperatursteigerung durch Cocaïn direct antagonistisch wirken, die aus Gruppe II hingegen nicht. Verschieden davon verhält sich Laudanin, das wenigstens innerhalb gewisser Grenzen dem Cocaïn antagonistisch wirkt. Aus diesen Beobachtungen werden Schlüsse auf die Wirkungsart der erwähnten Substanzen gezogen. (Arch. experiment. Pathol. *1897.* **40**, 151.) *sp*

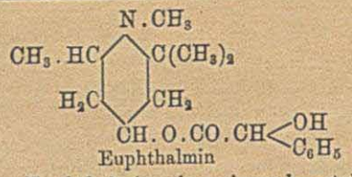
Die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs in den vom Organismus eliminirten Producten.

Von Desgrez.

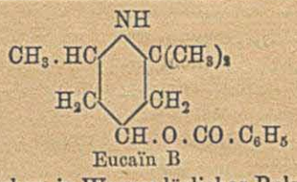
Bouchard hat die Nothwendigkeit der Ermittelung des Gesammtkohlenstoffgehaltes der vom Organismus eliminirten festen und flüssigen Producte dargethan. Verf. empfiehlt für diesen Zweck die Umwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure. Dieses Verfahren gestattet eine vollständige Oxydation der in Betracht kommenden Stoffe. Für Urin mischt man z. B. 10 g desselben mit 8 g Chromsäure und 30 ccm Schwefelsäure. Schon mässiges Erwärmen genügt zur Entwickelung der Kohlensäure, welche man mittelst eines von seiner Kohlensäure zuvor befreiten Luftstromes in Kalilösung von 40° Bé. leitet. Die aus dem Chlornatrium entstandene Salzsäure und das Chlor werden durch getrocknetes Natriumborat und Ferrocyankalium zurück gehalten. Die mittelst des schnell ausführbaren Verfahrens erhaltenen Resultate weichen höchstens um 0,5 Proc. von dem Gesammtkohlenstoffgehalte der Auswurfproducte ab. (Semaine médicale *1897.* **17**, 473.) *w*

Euphthalmin.

Das Euphthalmin ist das salzsaure Salz des labilen Oxytoluyl-n-methylvinyldiacetonalkamins; es steht also, wie auch folgende Formeln zeigen, in naher Beziehung zum Eucaïn B, welches das salzsaure Salz des stabilen Benzoylvinyldiacetonalkamins ist:



Euphthalmin



Eucaïn B

Das Euphthalmin, ein weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver, unterscheidet sich in der Wirkung sehr wesentlich von dem Eucaïn B. Während letzteres local anästhesirende Eigenschaften besitzt und auf die Pupille keinen Einfluss ausübt, erzeugt nach Vossius u. Treutel das Euphthalmin, in Lösungen in das Auge geträufelt, eine beträchtliche Pupillenerweiterung, aber keine Anästhesie. Subjective Beschwerden, Reizerscheinungen, Schmerzempfindung, Schädigung des Hornhautepithels oder sonstige unangenehme Nebenwirkungen wurden von beiden Autoren nicht beobachtet. Das Euphthalmin eignet sich daher an Stelle von Homatropin und Atropin zu ophtalmoskopischen Untersuchungen. (Therapeut. Monatsh. *1897.* **11**, 661.) *w*

Ueber eine neue Art von künstlicher Immunität.

Von A. Wassermann.

Ueber tetanusantitoxische Eigenschaften des normalen Centralnervensystems.

Von A. Wassermann und T. Takaki.

Die Untersuchungen gehen von einer Theorie Ehrlich's über die Wirkungsart von Toxinen aus. Danach ist es zur Vergiftung eines Thieres, beispielsweise mit Tetanusgift, erforderlich, dass bestimmte Zellen mit dem Gifte eine Verbindung eingehen, dasselbe an sich ziehen können. Den Theil der Zelle, an welchen das Gift herangeht, nennt E. (*mit einem nicht ganz glücklichen Ausdruck*) die toxophore Seitenkette, und er meint, dass die bekannten Antitoxine im Serum immunisirter Thiere nichts Anderes seien, als diese im Verlaufe des Immunisirungsprocesses abgestossenen und immer wieder regenerirten Seitenketten, also in Lösung gegangene Bestandtheile normaler Zellen. Die Richtigkeit dieser Theorie vorausgesetzt, muss man mit dem Rückenmark normaler Thiere gegen Tetanus schützen können. Zur experimentellen Prüfung dieser Ansicht verrieben Verf. Rückenmark und Gehirn gesunder, niemals vorbehandelter Thiere mit physiologischer Kochsalzlösung und injicirten diese Emulsion, mit Tetanusgift gemischt, den für letzteres sehr empfindlichen weissen Mäusen. Dabei zeigte sich in der That, dass jedes Rückenmark, besonders aber das Gehirn aller bisher untersuchten Thierspecies (Mensch, Meerschweinchen, Kaninchen, Taube, Pferd) antitoxische Eigenschaften gegenüber Tetanusgift besitzt. Auch dann, wenn es 24 Stunden vor dem Tetanusgift injicirt wird, vermag das normale Centralnervensystem den Organismus gegen dessen Wirkung zu schützen, und selbst mehrere Stunden nach erfolgter Vergiftung kann es noch mit lebensrettendem Erfolge injicirt werden. Diese antitoxische Kraft kommt der Zellsubstanz, nicht einer im Centralnervensystem enthaltenen wasserlöslichen Substanz zu; denn das durch Centrifugiren aus der Emulsion gewonnene klare Filtrat besitzt sie fast gar nicht, ebensowenig Gehirnventrikelflüssigkeit. Die Wirkung ist so zu erklären, dass die frei im Blute circulirende Centralnervensubstanz für das Gift leichter angreifbar ist als die analoge, noch an lebende Zellen gebundene. Diese Art der Immunität wird im Anschluss an Ehrlich's Anschauungen als Seitenketten-Immunität bezeichnet. Vieles spricht dafür, dass sie mit der durch antitoxisches Serum erzeugten identisch ist. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* **35**, 4, 5.) *sp*

Ueber die Glykosurie erzeugende Wirkung der Thyreoidea. Von S. Mawin. (Berl. klin. Wochenschr. *1897.* **34**, 1129.)

Ueber die Ausscheidung der Gerbsäure im Harn. Von Ralph Stockmann. (Arch. experiment. Pathol. *1897.* **40**, 147.)

Zur Frage der experimentellen Erzeugung von Amyloid. Von O. Lubarsch. (Virchow's Arch. *1897.* **150**, 471.)

Das sogenannte Urobilin und die damit in Verbindung gesetzten physiologischen u. pathologischen Hypothesen. Von J. L. W. Thudichum. (Virchow's Arch. *1897.* **150**, 586.)

Experimentelle Untersuchungen über die modernen Bekleidungssysteme. II. Theil: Hygienische Gesichtspunkte zur Beurtheilung einer Kleidung. Von Max Rubner. (Arch. Hyg. *1897.* **31**, 142.)

Der Lecithingehalt der Grawitz'schen Nierenstrumen. Von Gerolamo Gatti. (Virchow's Arch. *1897.* **150**, 417.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Aromabildende Bakterien im Emmenthaler Käse.

Von R. Burri.

Der neue Bacillus wurde in 6 vom Verf. darauf untersuchten Proben von Emmenthaler Käse verschiedener Herkunft gefunden und erzeugt nach Verimpfung in sterilisirte Milch binnen kurzer Zeit Geruchstoffe, welche vollkommen dem Aroma guten, normalen Käses entsprechen. Er muss in die Gruppe des Heubacillus gerechnet werden, zeichnet sich innerhalb derselben aus durch sein relativ grosses Breitenmaass (constant nahezu

[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1897.* **21**, 326.

1,5 μ), ferner durch sein Wachsthum auf Kartoffeln, wo er faltenlosen Belag, in nicht zu jungen Culturen mit charakteristischen, oft isodiametrischen Wuchsformen bildet, und durch das Verhalten gegen Milch und frische Käsemasse, in denen er neben dem erwähnten Geruche eine Peptonisirung des Caseïns bewirkt. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* 2. Abth. 3, 609.) *sp*

Ueber einen Fall von Dementia paralytica mit dem Befunde des Tetanusbacillus in der Cerebrospinalflüssigkeit. Von Giuseppe Montesano und Maria Montessori. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **22**, 663.)

Der „Bacillus x" von M. Sternberg und mein Bacillus icteroides. Von J. Sanarelli. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* **22**, 668.)

Bemerkungen zu der Mittheilung von Dr. W. Rullmann: „Ueber ein Nitrosobakterium mit neuen Wuchsformen. Von R. Hartleb und A. Stutzer. (Centralbl. Bakteriol. *1897.* 2. Abth. **3**, 621.)

Die Unterscheidung der echten und der falschen Diphtheriebacillen. Von C. Fraenkel. (Berl. klin. Wochenschr. *1897.* **34**, 1087.)

Bakteriologische Untersuchungen bei Keuchhusten. Von Carl Spengler. (D. med. Wochenschr. *1897.* **23**, 830.)

Desinfectionsversuche mit der neuen Methode der Fabrik Schering: Vergasung von Formalinpastillen im Formalindesinfector. Von W. Gemünd. (Münchener medicin. Wochenschr. *1897.* **44**, 1439.)

Die Actinomyces-Reincultur. Von van Niessen. (Virchow's Arch. *1897.* **150**, 482.)

12. Technologie.

Ueber Sulfitcelluloseablauge. II.

Von Heinrich Seidel.

Im Anschlusse an eine frühere, gemeinschaftlich mit Ulzer ausgeführte Untersuchung[11]) hat Verf. jetzt die Ablauge einer schlesischen Cellulosefabrik studirt. Auch hier ist die Thatsache zu bemerken, dass von dem Gesammtschwefelgehalte der Lauge (1,123 Proc.) der weitaus grössere Theil (1,047 Proc.) in organischer Form gebunden sein muss. Auffallend ist hier der geringere Gehalt sowohl an freier, als an gebundener schwefliger Säure, was auf eine bessere Ausnutzung der Calciumbisulfitlauge beim Kochprocesse schliessen lässt. Der Schwefelgehalt der Trockensubstanz muss dementsprechend steigen, was, wie die Analyse zeigte, auch thatsächlich der Fall ist. Da von verschiedenen Seiten auf den Düngewerth der Sulfitlauge in Folge ihres Gehaltes an Kalisalzen hingewiesen wird, bestimmte Verf. den Kaligehalt. Derselbe betrug in der Trockensubstanz 0,016 Proc. K_2O, d. h. 1 g K_2O ist in 52 l Ablauge enthalten neben ca. 700 g anderen Aschenbestandtheilen. Bei der Destillation der Lauge mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein gelb gefärbtes Destillat erhalten, aus welchem Verf. einen nach Terpentin riechenden Körper isolirte, der noch näher untersucht werden soll. Bei Gelegenheit eines Versuches, Trockenrückstand mit Kalk bei 150° im Einschmelzrohre zu erhitzen, erhielt Verf. einen Körper, der Vanillin ist oder demselben sehr nahe steht. Sodann hat Verf. den „aussalzbaren Antheil" der Sulfitlauge eingehend untersucht. Von der Aufstellung einer Formel will er vorläufig noch absehen; er hält die organische Substanz für ein geschwefeltes Lignin-derivat, in welchem mit grosser Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein von Methoxyl- und Sulfongruppen angenommen werden kann. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1897.* 7, 219.) β

Ueber die Appretur des chromgaren Leders.

Von Franz Veselý.

Sobald das Leder einen gleichmässig graugrünen Schnitt hat, wird es im Walkfass mit lauwarmem Wasser gewaschen, gepresst, geschwärzt oder mit Theerfarbstoffen (bei den basischen schmackirt) ausgefärbt, wobei eine höhere Temperatur angewendet werden darf als bei anderem Leder. Dann wird das schwarze Leder mit einer sehr genau berechneten Menge Fett mit Seifenzusatz bei 25° R. im „Integral" gefettet, ausgestossen, zweimal gestollt, gereinigt, an der linken Seite mit Bimsstein abgeschliffen und an der rechten mit einer Appretur bestrichen. (Časopis pro průmysl chemický *1897.* 7, 354.) *js*

Beschweren der Seide mit Zinnchloridlösungen.

Von A. Fraenkel und J. Fasal.

Das Beschweren der Seide mit Zinnchloridlösungen erfolgt bekanntlich derart, dass dieselbe in die etwa 30° Bé. starke Lösung in der Kälte eingebracht, ausgewaschen und das aufgenommene Zinn schliesslich mit Natriumphosphatlösung fixirt wird. Bei wiederholtem Gebrauche der Zinnchloridlösungen werden diese jedes Mal durch Zusatz von festem Zinnchlorid auf die ursprüngliche Stärke (in Graden Bé.) gestellt. Es zeigt sich nun, dass nach häufigem Gebrauche die Menge des von der Seide aufgenommenen Zinns, mithin die Beschwerung, eine schwankende wird. Die Verf. vermutheten, dass die Zinnchloridlösungen durch die Einwirkung der Seide derart beeinflusst werden, dass die Seide basische Salze entzieht, mithin die Lösungen selbst allmälich sauer werden, und dass aus diesen sauren Lösungen keine so grossen Mengen von der Seide aufgenommen werden. Aus den diesbezüglich angestellten Versuchen geht nun aber hervor, dass der Gehalt an Säure bei wiederholtem Gebrauche eine Erhöhung nicht erfährt. Die Ursachen der Schwankungen in den Beschwerungen sind demnach in anderer Richtung zu suchen. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1897*, 230.) β

[11]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* **20**, 271.

Ueber die Ausnutzung des in Kartoffelstärkefabriken abfallenden Fruchtwassers.

Von Eugen Večeřik.

Die beste Klärung gelingt mit einem Gemische von Aetzkalk, Magnesiachlorid und Theer; da man aber den Niederschlag nicht frisch zum Düngen anwenden kann, so ist es am vortheilhaftesten, mit dem Fruchtwasser Wiesen zu berieseln. (Časopis pro průmysl chemický *1897.* 7, 345.) *js*

Analysen des Bieres aus der bürgerlichen Brauerei zu Pilsen.

Von Fr. Kundrát.

Das Lagerbier hat eine Dichte von 1,0126, ausgeschüttelt 1,0193, Extract nach Schultz-Ostermann 5,01, Alkohol 3,61, Maltose 0,753, Dextrose 1,913, Glycerin 0,224, Proteïnstoffe 0,376, Milchsäure 0,103, Asche 0,219, Phosphorsäureanhydrid 0,083 Gew.-Proc. Schwefelsäure Spuren, fremde Bitterstoffe u. Salicylsäure 0, Acidität 1,15, Viscosität 164, Würzestärke 12° S., scheinbare Vergährung 73,75, wirkliche 58,25 Proc. (Časopis pro průmysl chemický *1897.* 7, 354.) *js*

Neue kalte Scheidung der Rübensäfte.

Von Wackernie.

Das Verfahren besteht in folgenden Operationen: 1. Fällung des Eiweisses mit Zinksulfat, Barythydrat oder dergl.; 2. kalte Scheidung mit nur 0,002—0,003 Proc. Aetzkalk, Zusatz gefällten kohlensauren Kalkes (s. bei 4), Filtration durch Filterpressen; 3. kalte Sättigung in einem continuirlichen Apparate bis zur Lösung von 10 g CaO in 1 l, wodurch die Amide u. dergl. zersetzt werden und ein schwerer Niederschlag entsteht, der continuirlich decantirt wird; 4. Saturation der klaren Lösung und Rückführung des kohlensauren Kalkes zur Operation 1. (Journ. fabr. sucre *1897.* **38**, 51.)

Das continuirliche Sättigen und Decantiren ist durch Berenger, die Rückführung des Calciumcarbonates durch Anders-Kuthe längst bekannt. λ

Saftreinigung mit Baryt.

Von Du Beaufret.

Verf. preist abermals die geradezu wunderbaren Wirkungen dieses Mittels an, das 70 Proc. des organischen Nichtzuckers aus den Säften entfernen und deren Reinheit um 8½ und mehr Einheiten erhöhen soll, z. B. von 85,20 auf 93,75. Wer nicht ganz zum Gebrauche des Baryts übergehen will, kann den Kalk theilweise durch Baryt ersetzen und wird auch dann schon staunenswerthe Erfolge sehen. (Journ. fabr. sucre *1897.* **38**, 52.)

Für einen Hauptvortheil des Baryts erklärt Du Beaufret, dass er die Alkalien sämmtlich in Freiheit setzt, vergisst aber, dass diese sich mit Zucker verbinden und ihn als Alkalisaccharat in die Melasse überführen! λ

Ueber continuirliche Saturation.

Von Claassen.

Ein, dem jüngst als Neuigkeit beschriebenen System Desuret-Brancourt gleiches hat Claassen schon vor 5 Jahren benutzt, musste es jedoch wieder aufgeben, weil ein regelmässiger Erfolg bei wechselnder Saftströmung und daher auch eine gleichbleibende Alkalität nicht zu erzielen war; für die zweite, dritte und Dicksaft-Saturation ist aber ein solches Verfahren wirksam und empfehlenswerth. (Centralbl. Zuckerind. *1897.* **6**, 245.) λ

Wohl's Bleisaccharat-Verfahren.

Wie neuerdings entdeckt wurde, lässt sich dem (durch Saturation des Saccharates entstehenden) basischen Bleicarbonate durch Behandlung mit überschüssigem Aetzalkali fast momentan und bei gewöhnlicher Temperatur die Kohlensäure entziehen, so dass direct wirksames Bleioxyd wiedergewonnen wird. Diese Reaction auf nassem Wege kann auch mit der Saccharatbildung combinirt werden, indem die zu entzuckernde Lösung mit Bleiweiss und Alkali zugleich versetzt wird; bei richtigen Verhältnissen wird aller Zucker sofort gebunden. (Centralbl. Zuckerind. *1897.* **6**, 228.) λ

Warum sind manche Rohzucker nicht gut waschbar?

Von Schirmer.

Aus dem Referate des Genannten und Mittheilungen von Bartz ergiebt sich, dass die zum Auswaschen nach Steffen's Verfahren ungeeigneten Zucker meist vielerlei Korn oder einen grösseren Antheil Feinkorn enthalten, der das Durchdringen der Syrupe erschwert. (D. Zuckerind. *1897.* **22**, 1856.)

Diese Beobachtung ist so alt wie das Waschverfahren selbst! λ

Der Volquartz'sche Dichtigkeitsmesser.

Von Brockhoff.

Verf. empfiehlt diesen, in mehreren Fabriken bewährten, zuverlässigen und auch mit Schreibvorrichtung zu verbindenden Apparat (der übrigens nichts Anderes ist, als das etwas abgeänderte Baroskop von Divis. (*D. Ref.*). (D. Zuckerind. *1897.* **22**, 1857.) λ

Probenehmer für frische Rübenschnitte. Von Marotine. (Journ. fabr. sucre *1897*. 38, 52.)

Neues Verfahren zur Alkoholgewinnung. Von Collette. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“[12]) mitgetheilt worden. (Journ. fabr. sucre *1897*. 38, 52.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Ueber die Farblacke des Cers im Vergleiche mit denen des Eisens und Zinns.

Von Gustav Matschak.

Seitdem die seltenen Erden industriell verarbeitet werden, werden auch Cersalze als vorläufig nicht verwerthbares Nebenproduct gewonnen. Verf. untersuchte nun, ob und in welcher Weise sich dieselben in der Wollfärberei als Beizen würden verwenden lassen. Er fand, dass Schafwolle beim Kochen mit Weinstein und Cersulfat letzteres vollständig und fest fixirt, dass aber die darauf erzielten Färburgen vor anderen bekannten keine praktischen Vorzüge besitzen. Für die Färbeversuche verwendete Verf. ein dichtes Schafwolltuch, das mit 4 Proc. Cersulfat und 3 Proc. Weinstein ca. 1 Stunde nahe zum Kochen erwärmt wurde, wobei die Flotte fast vollständig ausgezogen wurde. In ähnlicher Weise wurde auf Zinnlacken (Beizen mit 4 Proc. Zinnsalz und 2 Proc. Oxalsäure) und Eisenlacken (12 Proc. Eisenvitriol und 12 Proc. Weinstein etc.) gefärbt, und zwar mit Blauholz, Alizarin, Cochenille, Alizarinorange, Kreuzbeeren, Sandelholz, Alizaringelb. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten ergiebt sich, dass bezüglich der Säure-Echtheit die Zinnlacke ihre Nüancen am wenigsten veränderten mit Ausnahme des Alizarin- und Alizarinorangelackes, sondern im Allgemeinen nur bedeutend lichter wurden. Was die Säure-Echtheit der Cerlacke anbetrifft, so sind Cochenille, Kreuzbeeren und Alizaringelb vollständig unecht, indem dabei fast die ursprüngliche Farbe wiederkehrt. Alizarin, Alizarinorange und Blauholz veränderten ihre Farbe vollständig, ja der Lack mit Blauholz ist derartig säureunecht, dass schon die geringe Menge Weinsäure, die vom Beizen zurückgeblieben war, genügte, um beim Färben die Bildung des Lackes zu verhindern; es musste daher zur Neutralisation dieser Weinsäure eine geringe Menge Ammoniak zugesetzt werden, um die Lackbildung zu erreichen. Am säureechtesten ist der Cerlack des Sandelholzes. Am säureunechtesten erwiesen sich die Eisenlacke. Was die ursprüngliche Färbung der verschiedenen Lacke anbetrifft, so ergiebt sich, dass die Farblacke des Cers unbedingt den Eisenlacken näher stehen als den Zinnlacken, was um so mehr zu beachten ist als die mit Cer gebeizte Wolle an und für sich vollständig ungefärbt ist, während das mit Eisen gebeizte Zeug bekanntlich sehr stark gefärbt ist. Im Allgemeinen sind die Zinnlacke sehr hell und feurig, während die Cer- und Eisenlacke dunkel sind, und zwar besitzen die ersteren im Durchschnitte einen rötheren, die letzteren einen blaueren Stich. Auf Grund der Aehnlichkeit des Cers zu den Eisen- bezw. Sesquioxyden und der Verschiedenheit der Farblacke mit denen des Zinns bezw. den Monoxyden könnte man, wenn man das praktische Resultat in das Theoretische übertragen will, die Behauptung der jetzigen Chemie, das Cer sei ein Sesquioxyd, als sichergestellt betrachten. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus. *1897*. 7, 232.) *β*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Das Verfahren Imperatori's in Anwendung auf den Siemens-Martin-Stahlprocess.

Von P. Klein.

Von dem Bogoslawski'schen Eisenwerke im Ural wurde dem Autor der Auftrag zu Theil, eine passende Verwendung für feinkörniges Erz zu schaffen, wofür das Imperatori'sche Verfahren dienen sollte. Es wurden zwei Ziele verfolgt: das feine Erz für den Hochofenprocess verwendbar zu machen, was jedoch nicht rentabel war, und für den Siemens-Martin-Process zu briquettiren. Im genannten Werke wurden dem Roheisen zur Stahlbildung ca. 67 Proc. kohlenstoffarmer Schmiedeschrott zugefügt. Die Beschaffung des letzteren hatte aber Schwierigkeiten, sodass an dessen Stelle Eisenerz benutzt wurde. Dieser „Erzprocess“ hat die Nachtheile, dass ein grosser Theil des Eisens im Erze in die Schlacke übergeht, wodurch eine grosse Menge Schlacke sich bildet und daher auch die Wirkung der Flamme beeinträchtigt ist. Nach dem Imperatori'schen Verfahren werden Briquettes aus staubfeinem Erz, Kohle und Kalk hergestellt dem Roheisen zugesetzt. Verf. benutzte grob zerkleinerte Holzkohle, wodurch allerdings die Festigkeit der Briquettes verringert wurde. Das Erz in Bogoslawsk enthielt 86,25 Proc. Eisenoxyd, welchem zur Reduction (unter Bildung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd) 9,6—19,3 Proc. Kohlenstoff zugefügt werden mussten. Zur Herstellung der Briquettes wurde Erz und Holzkohlenpulver trocken gemischt und mit gelöschtem Kalk zu einer breiartigen Masse angerührt und in Ziegel von 15—16 Pfd. geformt. Glühen dieser lufttrockenen Briquettes zeigte, dass die ursprüngliche Form derselben bestehen blieb und nach dem Erkalten eine poröse Masse bildete mit den Eigenschaften des Schwammeisens. Der Gehalt an Kohlenstoff betrug 0,18 Proc. Bei den Versuchen mit den Briquettes stellte sich heraus, dass mit der Verringerung des Kohlenstoffgehaltes derselben eine stärkere Schlackenbildung verbunden war, und dass bei einem gewissen Minimalgehalt an Kohle die Schlacke selbst bei anhaltender Weissgluth sich nicht mehr vom gebildeten Schwammeisen trennte. Der Kohlenstoffgehalt der Briquettes muss so gross sein, wie der Bildung von Kohlenoxyd entspricht. Versuche in grossem Maassstabe ergaben, dass die Methode zur Verwandlung des Roheisens in Martinstahl durch den Erzprocess oder Hinzufügung von Eisenabfall einen Gewichtsverlust von mindestens 15 Proc. ergab, während das Verfahren von Imperatori eine Gewichtszunahme von 10 Proc. aufwies, was durch Bildung von Schwammeisen bedingt ist. (Rigaer Ind.-Ztg. *1897*. 23, 237.) *a*

Neues Verfahren zur Nickelextraction.

Von Thos. Storer.

Das Verfahren soll den Nickelgehalt von neucaledonischen Nickelerzen auf einfache Weise zu Gute machen. Das fein gepulverte Erz wird in einem geschlossenen Gefässe mit einer Ferrichloridlösung 5—8 Stunden auf 190° erhitzt. Man erhält eine Lösung von Nickelchlorid mit Spuren von Ferrochlorid. Letzteres wird durch Kalk ausgefällt. Die reine Nickellösung kann auf beliebigem Wege auf Nickel verarbeitet werden. Im Rückstande bleibt unlösliches Eisenoxyd. Erze mit 5—8 Proc. Nickel brauchen pro 1 t rund 750 kg Eisenchlorid. (Eng. and Mining Journ. *1897*. 64, 696.) *nn*

Ueber einen Apparat zur Untersuchung der Luft auf Grubengas. Von Brookmann. (Glückauf *1897*. 33, 931.)

16. Photographie.

Dunkelzimmerscheiben.

Von F. Stolze.

An Stelle des farbigen Glases verwendet man zur Beleuchtung des Dunkelzimmers vortheilhaft Glasplatten, die man mit einer Schicht präparirt, in welcher durch chemische Wechselzersetzung eine passende Farbe erzeugt wurde. Eine chromorangefarbige Scheibe lässt sich, wie folgt, erzeugen: Man mischt eine Lösung von 10 g Gelatine in 150 ccm Wasser, der man noch zur Verhinderung des Auskrystallisirens beim Trocknen 3 g Zucker zusetzt, mit 50 ccm gesättigter Kaliumdichromatlösung, überzieht damit das Glas (die angegebene Menge genügt für eine Fläche von 1500 qcm) und taucht dasselbe nach völligem Trocknen in eine 10-proc. Lösung von Bleinitrat. Nachdem die Umwandlung in Chromorange beendet ist, wässert man die Schicht gut aus. Sollte dieselbe noch nicht genügend lichtsicher sein, so kann man den Process wiederholen, um dadurch ein zweites Quantum Chromorange in der Schicht niederzuschlagen. Eine schöne rothe Scheibe erhält man durch Erzeugung von Jodquecksilber in der Schicht. Man löst 10 g Sublimat in 135 ccm kochenden Wassers, lässt die Lösung auf 20° C. abkühlen und legt eine mit Gelatine überzogene Glasplatte 10 Minuten hinein. Nach dem Trocknen wird diese mit Sublimat imprägnirte Platte in eine Lösung von 13 g Jodkalium in 150 ccm Wasser gelegt. Sofort beginnt die Bildung von Quecksilberjodür und Quecksilberjodid, indem die Schicht sich zuerst gelb und dann immer mehr scharlachroth färbt. Nach völliger Umwandlung des Sublimats in Jodquecksilber wird die Platte gut gewaschen. Da diese Farbenschicht etwas blaues Licht durchlässt, wird sie besser mit der vorher erwähnten Chromorangescheibe combinirt. Wird durch Paraffinkitt der völlige Abschluss der äusseren Luft herbeigeführt, so ist eine Veränderung des Farbstoffes ausgeschlossen. (Atelier des Phot. *1898*. 5, 4.) *f*

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Neue Verwendung des Carborundums.

Bei der jetzigen Darstellungsmethode des Carborundums entsteht bei jeder Charge nur eine verhältnissmässig geringe Menge von reinen Krystallen; der grössere Theil ist ein weniger vollkommen krystallisirtes Product, welches nur sehr geringen Handelswerth besitzt. Dieses Pulver findet neuerdings in der Stahlfabrikation Verwendung an Stelle von Ferrosilicium. Letzteres enthält nur 10—12 Proc. Silicium, Carborundum aber 70 Proc. Silicium und 30 Proc. Kohlenstoff. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1897*. 45, 716.) *nn*

Silberbronze von Cowles.

Cowles bemüht sich, eine billigere und bessere Legirung als Ersatz für Neusilber herzustellen. Ein Zusatz von 1,25 Proc. Aluminium macht die Manganbronze weniger strengflüssig; ausserdem rostet die Legirung weniger leicht. Die mit Silberbronze bezeichnete Legirung (für Stangen, Blech, Draht) besteht aus 18 Proc. Mangan, 1,20 Proc. Aluminium, 5 Proc. Silicium, 13 Proc. Zink, 67,50 Proc. Kupfer. Der elektrische Widerstand der Legirung ist höher, als der des Neusilbers; dieselbe soll sich besser für diesen Zweck eignen als jenes. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1897*. 45, 717.) *nn*

[12]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 1085.

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