Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 29. Januar 1898. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 9.) No. 3. 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.

Gasglühlicht und Acetylen und die neuere Entwickelung der Flammenbeleuchtung.

Von H. Bunte.

Neben einer kurzen historischen Uebersicht über die Entwickelung der Flammenbeleuchtung giebt Verf. folgende Theorie des Gasglühlichtes: Die ausserordentliche Leuchtkraft der Auerstrümpfe kann nicht durch die Annahme erklärt werden, dass den seltenen Erden schon bei niederen Temperaturen ein hohes Lichtemissionsvermögen zukomme. Denn der directe Vergleich des Strahlungsvermögens reinen Thoroxyds, Ceroxyds und der Auermischung mit dem von Magnesia und Bogenlampenkohle ergab nur sehr geringe Unterschiede. Die Untersuchung wurde so ausgeführt, dass man die zu prüfenden Substanzen auf kleine Magnesiaprismen auftrug und gleiche Prismen von reiner Magnesia oder Bogenlampenkohle so an das erste kittete, dass zwei unmittelbar zusammen stossende Flächen aus den zu vergleichenden Substanzen bestanden. Diese Doppelprismen wurden in einem elektrischen Kurzschlussofen (einem in der Mitte bis auf 1,5 mm Wandstärke abgedrehten, sonst sehr starkwandigen Rohr aus Bogenlampenkohle) mittelst eines kräftigen elektrischen Stromes auf beliebige Temperaturen erhitzt, so dass man das relative Strahlungsvermögen durch Vergleichung der beiden Hälften der im Rohre sichtbaren Flächen unter gewissen Vorsichtsmaassregeln leicht erkennen konnte. Vielmehr ist Bunte der Ansicht, dass lediglich sehr hohe Temperaturen, wie bei den gewöhnlichen Flammen, so auch bei den Glühstrümpfen, die Ursache der intensiven Lichtwirkung seien. Katalytische Vorgänge am Auerstrumpf sind schon 1896 von Killing beobachtet worden. Bunte hat inzwischen durch Versuche festgestellt, dass reines Thoroxyd auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht einwirkt, während reines Ceroxyd die Verbindungstemperatur um fast 300° herabsetzt. Man darf nun annehmen, dass das Ceroxyd diese Wirkung auch bei hoher Temperatur zeigt: das Ceroxyd wird in den Flammengasen eine rasche Vereinigung des noch unverbrannten Wasserstoffs mit Sauerstoff bewirken und dadurch im Flammenmantel ausserordentlich hohe Temperaturen erzeugen. Ein Strumpf aus reinem Ceroxyd giebt aber nur ein mattes, röthliches Licht von 7—8 H.-K., weil die auf den ganzen Strumpf vertheilte Verbrennung denselben nur zu mässigem Glühen bringen kann. Wenn man aber die katalytische Substanz auf einem schlechten Wärmeleiter auf das Feinste vertheilt in die Flamme bringt, so müssen an den einzelnen Theilchen der katalytischen Substanz Temperaturmaxima, intensive Weissgluth entstehen. Das aus Thornitrat erhaltene Thoroxyd bildet nun eine ausserordentlich voluminöse, feinfaserige, schaumige Masse, die sich ähnlich wie Quecksilberrhodanid aufbläht. Wenn man also, wie es bei Herstellung der Auerstrümpfe geschieht, Thornitrat mit 1 Proc. Cernitrat verascht, so wird das Ceroxyd gewissermaassen auf Milliarden feinster Fäserchen von Thoroxyd vertheilt, und damit sind die Bedingungen zur Erzeugung eines blendenden Lichtglanzes gegeben. Das Thoroxyd trägt zur Leuchtkraft direct ebenso wenig bei, wie die Lichtträger in der Leuchtgasflamme. Aber seine Gegenwart ist ebenso nothwendig wie ihre, denn wie eine mit schweren Kohlenwasserstoffen überladene Gasflamme trübe und russend brennt, so giebt auch ein mit Ceroxyd überladener Strumpf nur geringe Leuchtkraft. Wie die Kohletheilchen der gewöhnlichen Gasflamme im Moment des Verbrennens intensiv aufleuchten, so strahlt das Ceroxyd durch die an ihm vorgehende Verbrennung. Bei langem Brennen wird der Gasstrom einen Theil der feinen Thorfäserchen abscheeren, ein anderer Theil wird mit dem Staube der Luft zusammensintern, daher nimmt bei längerem Gebrauche die Leuchtkraft ab. (Journ. Gasbeleucht. *1898.* 41, 17.) *bb*

Ueber das optische Verhalten des Tannins.

Von P. Walden.

Verf. untersuchte im Laufe seiner Arbeit verschiedene Tanninpräparate: Tannin puriss. leviss. von Schuchardt, Tannin von Merck (geruchlos, löslich), Tannigen (Diacetyltannin) von Bayer, Tannoform von Merck, auf ihre optische Activität. Das Schuchardt'sche Tannin wurde noch nach den verschiedensten Methoden gereinigt. Aus dem Verhalten des Schuchardt'schen reinen Ausgangsmaterials ergiebt sich, dass das Tannin kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch ist, indem es sich durch verschiedene Verfahren in Fractionen mit bald höherer, bald geringerer Drehung zerlegen lässt, wobei statt des ursprünglichen Werthes für $[\alpha]_D = +67{,}5^0$ solche von $[\alpha]_D = +21^0$ bis $+75^0$ erhalten werden können; beim Vergleiche des Schuchardt'schen Präparates mit dem Merck'schen ersieht man, dass das käufliche Tannin nicht einmal ein constantes Gemisch ist, da die beiden Präparate ganz abweichende Activität in Wasser, sowie ein entgegengesetztes Verhalten in Essigester aufweisen. Eine etwaige praktische Verwerthung der Drehung des Tannins zu Reinheitsbestimmungen erscheint daher von vornherein kaum durchführbar. Da wir noch kein einheitliches Tannin, kein optisch actives Tannin als chemisches Individuum besitzen, so dürfte es überflüssig erscheinen, über die Constitution und die Eigenschaften desselben schon jetzt zu discutiren. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 3151.) *β*

Ueber das Drehungsvermögen von Cocainchlorhydrat. Von Henri Hérissey. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. sér. 7, 59.)

3. Organische Chemie.

Eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons.

Von Oscar Piloty.

Verf. ging aus von dem Nitroisobutylglycerin, $(CH_2.OH)_3C.NO_2$, welches von L. Henry durch Synthese aus Formaldehyd und Nitromethan erhalten worden war. Dieser Körper wurde in die entsprechende Hydroxylaminverbindung $(CH_2.OH)_3C.NH.OH$ übergeführt, und durch Einwirkung von Quecksilberoxyd verwandelte sich diese Base, unter Verlust eines Kohlenstoffatomes als Formaldehyd, in das Oxim des Dioxyacetons $(CH_2.OH)_2C:N.OH$. Es gelang dem Verf. nun, aus diesem Oxim das reine krystallisirte Dioxyaceton selbst zu gewinnen. Brom wirkt nämlich auf das Oxim in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung ein:

$$2(CH_2.OH)_2C:N.OH + 2Br_2 + H_2O = 2(CH_2.OH)_2CO + N_2O + 4HBr.$$

Die Reaction verläuft quantitativ im Sinne dieser Gleichung, und man erhält unter diesen Umständen schliesslich das Dioxyaceton als einen Syrup, welcher verhältnissmässig leicht krystallisirt. Das Keton kann durch Reduction mit Natriumamalgam glatt in Glycerin übergeführt werden, und es ist so eine totale Synthese jenes so wichtigen Körpers vollendet. Die einzelnen Phasen dieser Synthese giebt folgendes Formelbild wieder:

$$\begin{matrix} 3\,CH_2O \\ CH_3NO_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\} C.NO_2 \quad \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\Big\} C.NH.OH \quad \begin{matrix} CH_2OH \\ C:NOH \\ CH_2OH \end{matrix} \begin{matrix} CH_2OH \\ CO \\ CH_2OH \end{matrix} \begin{matrix} CH_2OH \\ CH.OH \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Die vom Verf. angewandte Methode, um aus dem Dioxyacetoxim das Dioxyaceton selbst zu isoliren, scheint, wie Verf. sich durch qualitative Versuche überzeugt hat, allgemeiner anwendbar zu sein, und sie bietet vielleicht die Mittel, um dort, wo es bisher noch nicht gelungen ist, die Zuckerarten im krystallisirten Zustande zu erhalten. — Bei anderen Oximen verläuft diese Reaction nicht in demselben Sinne wie beim Dioxyacetoxim. (D. chem. Ges. Ber. *1897.* 30, 3161.) *β*

Ueber Hydurinphosphorsäure.

Von Emil Fischer.

Die vorsichtige Reduction des Trichlorpurins $C_5HN_4Cl_3$ mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium ergab nicht, wie Verf. hoffte, das freie Purin $C_5H_4N_4$; die Reaction, welche bei den Oxy- und Aminohalogenpurinen so leicht stattfindet, verläuft hier ganz anders. Das Halogen des Trichlorpurins wird allerdings mit grösster Leichtigkeit durch den Jodwasserstoff entfernt, aber gleichzeitig löst sich ein Kohlenstoffatom ab, und es entsteht eine phosphor- und jodhaltige Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_{12}N_4PO_4J$. Dieselbe ist ein jodwasserstoffsaures Salz, und die Formel kann in $C_4H_9N_4PO_3$, $HJ + H_2O$ aufgelöst werden. Das Krystallwasser liess sich nicht direct bestimmen, weil die Verbindung das Trocknen bei höheren Temperaturen nicht verträgt, aber die entsprechende Chlorverbindung hat die wasserärmere Formel $C_4H_9N_4PO_3$, HCl. Beide Verbindungen sind unzweifelhaft Salze einer Base $C_4H_9N_4PO_3$. Da die letztere selbst nicht die Reactionen der Phosphorsäure zeigt, aber durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Phosphorsäure abspaltet, so betrachtet Verf. sie als ein den Amido-

phosphorsäuren vergleichbares Derivat einer Base $C_4H_8N_4$. Verf. giebt ihr deshalb die Formel $C_4H_7N_4, PO_3H_2$ und den Namen Hydurinphosphorsäure. Leider ist es bislang nicht gelungen, das freie Hydurin zu isoliren, weil es bei der Hydrolyse der phosphorhaltigen Substanz zerstört wird. Von der Aufstellung einer Constitutionsformel will Verf. deshalb auch noch absehen; er bemerkt nur, dass die Formel $C_4H_8N_4$ sich von derjenigen des hypothetischen Purins $C_5H_4N_4$ durch den Mehrgehalt von 4 H und den Mindergehalt von 1 C unterscheidet. (Mitth. Sitzungsber. kgl. preuss. Akademie d. Wissensch. *1897*, 563.) β

Darstellung der Acetale.

Von Emil Fischer und Georg Giebe.

Die Methoden, welche man bisher für die Darstellung der Acetale aus den Aldehyden benutzte, sind entweder recht umständlich, wie der Umweg über die Dichlorverbindungen, oder ihre Anwendbarkeit ist eine beschränkte. Die Verf. glauben nun, in der verdünnten alkoholischen Salzsäure ein ausgezeichnetes Mittel gefunden zu haben, um viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale umzuwandeln. So wurden z. B. 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, welcher 1 Proc. trockene Salzsäure enthielt, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach 18-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumcarbonat aufgelöst war, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, sodann mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Die Ausbeute an Acetal (Siedep. 102—104°) betrug 27 g oder 50 Proc. der Theorie. In ähnlicher Weise beschreiben die Verf. die Darstellung folgender Acetale: Propiondiäthylacetal, Oenanthodiäthylacetal, Dimethylmethylal, Glykoldimethylacetal, Triäthoxypropan (aus Acroleïn), Diäthylacetal eines Aethoxybrompropanals (aus Acroleïndibromid), Benzdiäthylacetal, Acetale der Nitrobenzaldehyde, Anisdimethylacetal, Piperonaldimethylacetal. — Schlechtere Resultate gab die Methode bei den aromatischen Oxyaldehyden, dem Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin. Der grössere Theil dieser Aldehyde blieb auch nach mehrtägigem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unverändert, und das etwa entstandene Acetal konnte bisher nicht isolirt werden. Die vorliegenden Erfahrungen genügen zum Beweise, dass das neue Verfahren der Acetalbereitung zwar nicht bei allen, aber doch bei recht vielen aromatischen Aldehyden anwendbar ist. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3053.) β

Ueber die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten. Von Frédéric Reverdin. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[1]) mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 2999.)

Zur Isomerie der Anile und Hydrazone. Von A. Hantzsch und E. v. Hornbostel. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3003.)

Ueber die Tetramethylharnsäure. Von Emil Fischer. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3009.)

Ueber eine Darstellungsweise der Phthalazine. Von S. Gabriel und Georg Eschenbach. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3022.)

Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung II. Von A. Ladenburg und W. Herz. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3043.)

Neue Methode zur Darstellung der Anhydroverbindungen. Von St. v. Niementowski. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[2]) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3062.)

Ueber die Einwirkung der Ester auf aromatische Amine. Von St. v. Niementowski. Auch über diese Arbeit ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[3]) referirt worden. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3071.)

4. Analytische Chemie.

Zersetzung der Soda bei Glühhitze.

Von De Paepe.

Durch genaue Versuche stellte Verf. fest, dass beim Erhitzen im Platintiegel auch reinste Soda bei Hellrothgluth sehr merklich caustificirt wird, wobei jedoch weder das Platin eine Rolle spielt, noch die Feuchtigkeit, noch die Menge der Verunreinigungen (speciell der Kieselsäure). Unter gegebenen Verhältnissen erreicht die Caustification stets eine völlig stabile Grenze und verbleibt bei wiederholtem Befeuchten und Calciniren genau wieder bei dieser. (Bull. Ass. Belge Chim. *1897*. 11, 217.) λ

Ueber die Monazitsande von Nord-Carolina.

Von O. Boudouard.

Verf. hat bei seinen Analysen von Monazitsand das folgende Verfahren angewendet: 20 g des fein pulverisirten Erzes wurden mit 40 g Natriumcarbonat gemischt; das Ganze wurde zum ruhigen Schmelzen erhitzt und die abgekühlte Masse mit Wasser aufgenommen, bis die Waschwässer keine alkalische Reaction mehr zeigten. Diese Flüssigkeit wurde zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Kieselerde benutzt. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde mit seinem halben Gewichte Schwefelsäure behandelt; man verdampft zur Trockne, um die überschüssige Säure zu vertreiben, und die pulverisirte Masse wird mit kaltem Wasser mehrere Male behandelt. Man überzeugt sich von der Reinheit der unangegriffen gebliebenen Kieselsäure, indem man sie durch Flusssäure in flüchtiges Fluorsilicium überführt in Gegenwart von Schwefelsäure. Verf. hat stets eine gewisse Menge Erz erhalten, welche allen Reagentien widerstand (unlöslicher Rückstand). Die wässerige Lösung der Sulfate wurde mit Natriumsulfat versetzt, und nach hinreichend langer Berührung (mindestens 24 Stunden) wird der Niederschlag von Doppelsulfat gesammelt und mit einer gesättigten kalten Lösung von Natriumsulfat gewaschen: man erhält so die Erden der Cergruppe. Dieses Doppelsulfat wird in der Wärme durch Aetznatron zersetzt, und die Oxyde werden nach dem Waschen in Nitrate umgewandelt. Das Nitratgemisch wird mit 5 Th. Kaliumnitrat geschmolzen, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur 340° nicht überschritten werden darf. Wenn die Entwickelung von nitrosen Dämpfen aufgehört hat, lässt man erkalten und nimmt wieder mit Wasser auf: das Cer wird als Dioxyd gesammelt, und im Waschwasser fällt man Lanthan und Didym durch Ammoniak. Es ist schwierig, diese beiden Erden schnell zu trennen; durch Schmelzen der Nitrate bei 460° erhält man wohl reines Lanthanoxyd, aber ein Theil des Lanthans bleibt trotzdem bei dem Didymsubnitrat, welches sich vor 460° abscheidet. Die Mutterlaugen der Natriumdoppelsulfate werden durch Ammoniak gefällt, die klare Flüssigkeit enthält die Alkalierdmetalle (ausser Magnesium) und die Alkalien. Die gefällten Oxyde werden nach dem Waschen in Königswasser gelöst; man lässt eine Zeit lang kochen, das Titan fällt aus als Metatitansäure. Zu der neutralisirten Flüssigkeit setzt man einen Ueberschuss von Oxalsäure, wodurch Thorium und die Erden der Yttriumgruppe als Oxalate abgeschieden werden. Da Thorium ein Kaliumdoppelsulfat giebt, so ist es leicht, es von den Yttererden zu isoliren. Die klare Lösung enthält Zirkon, Eisen, Aluminium, Beryllium, Magnesium und das nicht als Metatitansäure gefällte Titan. Zirkon und Titan werden als Hyposulfite abgeschieden; das erstere wird von letzterem isolirt durch Kaliumsulfat, welches ein Doppelsulfat von Kalium und Zirkon giebt. Eisen, Aluminium und Beryllium werden durch Ammoniak in Gegenwart von Chlorammonium gefällt; die Oxyde werden mit Ammoniumcarbonat digerirt, um Beryllium zu entfernen. Schliesslich wird das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt. (Bull. Soc. Chim. *1898*. 3. sér. 19, 10.) γ

Ueber das Acetylen als quantitatives Reagens.

(Zweite Mittheilung.[4])

Von H. G. Söderbaum.

Trennung des Kupfers von Cadmium. Ein Gemisch von Kupfervitriol und Cadmiumnitrat wurde in ca. 150 ccm Wasser gelöst, mit 10—15 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure und dann mit 20—25 ccm Ammoniak (0,96) versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis die anfangs tief dunkelblaue Flüssigkeit nur noch schwach hellblau erscheint. Aus dieser heissen Lösung scheidet sich beim Hindurchleiten von Acetylen das Kupfer sofort aus in Form eines rothbraunen, allmälich dunkler werdenden Niederschlages. Da sich eine ammoniakalische Cadmiumlösung beim Verdünnen mit viel Wasser unter Umständen bekanntlich leicht trübt, so empfiehlt es sich, besonders bei Bestimmung grösserer Cadmiummengen, den Niederschlag 2—3 Mal mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu decantiren, welche man zuvor mit Acetylengas gesättigt hat. Erst dann wird auf das Filter gebracht und mit heissem Wasser sofort ausgewaschen. Die Ueberführung des Acetylenkupfers in Kupferoxyd geschah, wie früher angegeben, durch Zersetzung mit verdünnter HNO_3 und Glühen des erhaltenen Nitrates. Aus dem ammoniakalischen Filtrat lässt sich das Cadmium direct nach den üblichen Methoden abscheiden. — Trennung des Kupfers von Arsen. Wenn die Säuren des Arsens ausschliesslich als Ammoniumsalze vorhanden sind, gelingt ihre Trennung von Kupfer durch Acetylen nur unvollkommen, indem der Niederschlag von Acetylenkupfer leicht eine geringe Menge Arsen mitreisst. Dies lässt sich aber vermeiden, indem man eine zur völligen Sättigung der arsenigen (bezw. Arsen-) Säure hinreichende Quantität Alkali zufügt. Den in derselben Weise wie vorstehend erhaltenen Acetylenkupfer-Niederschlag lässt man absitzen und filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit conc. Salpetersäure oxydirt und schliesslich durch Magnesiumchlorid in bekannter Weise gefällt. — Die mitgetheilten Beleganalysen weisen recht befriedigende Zahlen auf. Das angewendete Acetylengas wurde stets nach Angabe von Bergé und Reychler durch Waschen zuerst mit Bleiacetat, dann mit saurer Sublimatlösung gereinigt. (D. chem. Ges. Ber. *1897*. 30, 3014.) β

Anwendung des Bleicarbonats in der chemischen Analyse.

Von G. Morpurgo.

Anstatt des gewöhnlich angewendeten Bleiessigs für die Abscheidung von färbenden Stoffen, Säuren, Salzen, Gerbstoffen bei der Analyse der complexen Flüssigkeiten (z. B. bei der Bestimmung des Traubenzuckers im Harn oder Wein etc.) wird vom Verf. ein frisch niedergeschlagenes, noch feuchtes und fein vertheiltes Bleicarbonat empfohlen. Zur Darstellung desselben wird eine Bleiacetatlösung mit Natriumcarbonatlösung versetzt und der Niederschlag sorgfältig gewaschen. Bei dem Schütteln

[1]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 1083. [3]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 446.
[2]) Chem.-Ztg. *1897*. 21, 446.

[4]) Chem.-Ztg. Repert. *1897*. 21, 131.

der zu analysirenden Flüssigkeiten mit einer angemessenen Menge des Reagens, werden dieselben leicht gereinigt. Das Reagens hat gegen Bleiessig die Vortheile, dass damit die Flüssigkeiten nicht verdünnt werden und kaum eine Spur des Reagens in Lösung übergeht. Diese Spur kann in jedem Falle leicht mit einem Kryställchen Natriumsulfat abgesondert werden. (Giorn. di Farm. di Trieste *1897*. 2, 355.) ζ

Die heisse wässerige Digestion.

Von Weisberg.

Durch neue synthetische Versuche beweist Verf. nochmals, dass Bleiessig im erforderlichen Ueberschusse den optisch-activen Nichtzucker unter den Bedingungen dieses Verfahrens völlig ausfällt, und dass (bei Anwendung von 26,048 g Brei im 200 ccm-Kölbchen) das Volumen des erschöpften Rübenmarkes keinen für die Praxis merklichen Fehler herbeiführen kann. Die richtig ausgeführte alkoholische Extraction und die ebenso vorgenommene heisse wässerige Digestion ergaben übereinstimmende Zahlen. Nur bei Analyse sehr welker oder ausgetrockneter Rüben empfiehlt sich die Berücksichtigung des Volumens des Markes. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 599.) λ

Beitrag zum Studium der Jod- und Bromzahl. Von Georges Halphen. (Rev. Phys. Chim. *1898*. 2, 84)

Prüfung von ätherischen Oelen und Essenzen durch die Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Schwefelsäure, in Verdünnung mit Paraffinöl. Von Duyk. (Bull. Ass. Belge Chim. *1897*. 11, 226.)

Analyse der Melasse. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 605.)

Rückgang der Alkalität bei Säften und Syrupen. Von Urbain. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 626.)

Löslichkeit des Rohrzuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen. Von Pellet. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 630.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.

Von A. Ott.

Nach einer sehr eingehenden kritischen Besprechung der bezüglichen Literatur berichtet Verf., welcher der erste war, der auf die amphotere Reaction des Bieres während der Titration aufmerksam machte[5]), nun über eine Reihe von erschöpfenden Versuchen, welche die Unrichtigkeit der bisherigen Säurebestimmungsmethoden darthun, und fasst die Hauptergebnisse seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: a) Die quantitative Bestimmung von Phosphorsäure sowie von sauren Alkaliphosphaten auf titrimetrischem Wege unter Anwendung von Lackmus als Indicator ist ausführbar. b) In Flüssigkeiten, welche freie Säuren neben sauren Alkaliphosphaten enthalten, lässt sich durch Titration mit $\frac{n}{1}$-Alkali unter Anwendung eines rothen und eines blauen Lackmuspapieres von genau festgestellter Farbennüance sowohl der Gehalt an freier Säure als auch die Quantität der vorhandenen Phosphate ermitteln. c) Die saure Reaction eines normalen Bieres rührt nur zum kleineren Theile von freien Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) her, zum grösseren dagegen von sauren Phosphaten. Ausserdem betheiligen sich auch noch andere Körper, wahrscheinlich Amidosäuren an derselben. d) Eine normale Würze enthält keine freie Milchsäure. Ihre saure Reaction wird vielmehr zum Theil durch saure Phosphate, zum anderen Theil durch noch nicht näher bekannte Körper — wahrscheinlich Amidosäuren — verursacht. e) Die in den Vereinbarungen bayerischer Vertreter der angewandten Chemie enthaltene Bestimmung, dass die Ermittelung des Säuregehaltes von Bier durch Erwärmen auf 40° C. und Titriren mit Normallauge unter Anwendung eines „neutralen" (violetten) Lackmuspapieres erfolgen solle und die Acidität von 100 g Bier bis zu 3 ccm Normalalkalilauge betragen dürfe, lässt sich für die Zukunft nicht aufrecht erhalten und erscheint einer Abänderung bedürftig. f) Die bisherigen Anschauungen über den Gehalt normaler Biere an Essigsäure erfahren durch vorstehende Untersuchungen ebenfalls eine Modification. g) Zur Bestimmung der Acidität von Bier, Würze, Malz, Wein etc., sowie zur Ermittelung des Gehaltes an flüchtiger Säure und zur Erkennung von Neutralisationsmitteln im Bier werden vom Verf. neue bezw. modificirte Methoden in Anwendung gebracht und mitgetheilt. (Ztschr. ges. Brauw. *1897*. 20, 540.) ρ

Erfahrungen auf dem Gebiete der Süssweinanalyse.

Von E. v. Raumer.

Aus des Verf. Mittheilungen ist Folgendes hervorzuheben: Bei der directen Extractbestimmung von Süssweinen erhält man stets niedrigere Zahlen, als nach der indirecten Methode, selbst unter Anwendung der verschiedensten Tabellen. Versuche, das zuckerfreie Extract durch Vergährung mit Bier- oder Presshefe zu ermitteln, führten zu keinem befriedigenden Resultate. Bezüglich der Phosphorsäurebestimmung wurden bei den in der Weinasche direct nach der Molybdänmethode ausgeführten Bestimmungen stets übereinstimmende Resultate erhalten. Dagegen fielen die Zahlen in den meisten Fällen zu niedrig aus, wenn die Phosphorsäure nach Vergährung des Süssweines mit Hefe vorgenommen wurde. Allerdings brachte man die vergohrene Flüssigkeit immer auf ein bestimmtes Volumen und verwendete einen aliquoten Theil des Filtrates zur Analyse. Um richtige Zahlen zu erhalten, müsste, falls man den vergohrenen Wein mit der Hefe veraschen will, in der gleichen Menge Hefe eine Phosphorsäurebestimmung durchgeführt werden. Bei der von Glaser[6]) vorgeschlagenen Methode der Phosphorsäurebestimmung in Süssweinen, nach welcher der Wein mit Salpetersäure oxydirt und die Phosphorsäure nach der Citratmethode ermittelt wird, können ganz beträchtliche Fehler mit unterlaufen, da die entstehende Oxalsäure nur äusserst schwierig zerstört werden kann. Von Interesse dürfte die Zusammensetzung eines vom Verf. untersuchten Malagas sein. Derselbe enthielt bei einer Gesammtsäure von 0,55 nur 0,187 Weinsäure, dagegen 0,348 flüchtige Säuren; der Aschengehalt betrug 0,595, darunter 0,146 Kalk. Der Wein war offenbar aus einem essigstichigen Product durch Entsäuerung mit Kalk bereitet worden. In Folge der Differenzen, die bei Beanstandung von Süssweinen fast regelmässig zwischen Lieferanten und Chemiker entstehen, hält es Verf. am besten, wenn Süssweine nur noch im Sinne der toxikologischen Analyse, d. h. auf Arsen etc. geprüft werden. (Ztschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898*. 1, 49.)

Der Ansicht des Verf. behufs Beurtheilung von Süssweinen kann Ref. durchaus nicht beistimmen, mögen noch so viele Chemiker „Süssweine jeglicher Zusammensetzung" als normal laufen lassen; vielmehr muss man danach trachten, sich einwandfreies Material als Grundlage für die Beurtheilung zu verschaffen, und da thut es besonders bei den sog. „Samosweinen" und auch bei Malagaweinen Noth. Bezüglich der Extractbestimmung in Süssweinen ist Ref. zu einem etwas anderen Resultate als Verf. gekommen: Bei Süssweinen, die sehr wenig Glycerin enthalten, wie die meisten „süssen Samos", wurden nach directen und indirecten Methoden ordentlich übereinstimmende Zahlen erhalten; bei normal hergestellten Ungarweinen fiel das direct ermittelte Extract jedoch immer zu niedrig aus. st

Ueber die Gewinnung und Krystallformen von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten.

Von A. Bömer.

Da das in Pflanzenfetten vorkommende Phytosterin zum Nachweise dieser Fette in thierischen Fetten verwendet werden kann, hat Verf. Versuche über die Gewinnungsweise des Phytosterins sowie des Cholesterins der thierischen Fette angestellt und empfiehlt nachstehende Arbeitsweise: 50 g Fett werden mit 100 ccm einer 20-proc., mittelst 70 Vol.-Proc. Alkohol bereiteten Kalilauge am Rückflusskühler verseift, wobei man anfangs öfters umschüttelt, bis klare Lösung des Fettes eingetreten ist, und alsdann die Seifenlösung noch $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade stehen lässt. Die noch warme Flüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gegeben, das zur Verseifung dienende Gefäss mit 200 ccm Wasser nachgespült und die genügend abgekühlte Lösung mit 500 ccm Aether ca. 1 Minute lang ausgeschüttelt. Hat sich die Aetherschicht klar abgeschieden, so wird dieselbe von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch 2—3 Mal mit 200—250 ccm Aether behandelt. Von der ätherischen Phytosterin- bezw. Cholesterinlösung wird, nachdem man sie durch ein trockenes Filter gegossen hat, der Aether abdestillirt und die meistens zurückbleibende geringe Menge Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Einblasen von Luft verjagt. Den Rückstand erhitzt man, um allenfalls noch unzersetztes Fett zu verseifen, noch einmal mit 10 ccm der 20-proc. Kalilauge 5—10 Minuten lang am Rückflusskühler, bringt die alkalische Flüssigkeit sofort in einen kleinen Scheidetrichter und schüttelt sie, nachdem man den Verseifungskolben mit 20 ccm Wasser nachgespült hat, nach entsprechender Abkühlung mit 80—100 ccm Aether 1 Minute lang kräftig durch. Nach etwa 2—3 Minuten lässt man die von der ätherischen Lösung getrennte wässerige Flüssigkeit abfliessen, schüttelt erstere 3 Mal mit 5—10 ccm Wasser aus, filtrirt sie und lässt den Aether verdunsten. Hierbei hinterbleibt ein fester, bei thierischen Fetten strahlig krystallinischer Rückstand von Cholesterin bezw. Phytosterin, welcher durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten wird. Aus einer mit warmem Alkohol aufgenommenen Cholesterinlösung scheidet sich beim Verdunsten das Cholesterin in grossen, dünnen, seidenglänzenden rhombischen Tafeln ab. Bei der langsamen Krystallisation einer verdünnten alkoholischen Phytosterinlösung beobachtet man die Bildung von bis 1 cm langen Nadeln. Aus concentrirteren Lösungen jedoch scheiden sich äusserst feine Nädelchen aus. Bei öfterem Umkrystallisiren erhält man jedoch auch breite sechsseitige Tafeln. Ein Zweifel kann durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes, der beim Cholesterin bei 145°, bei dem Phytosterin bei 136,5° liegt, gehoben werden. Aus Lösungen, welche Cholesterin und Phytosterin gleichzeitig enthalten, krystallisiren nie beide Körper neben einander aus, sondern man erhält, wenn Phytosterin vorherrscht, oder wenn beide Körper in gleichen Mengen vorhanden sind, Krystalle von derselben oder so gut wie gleichen Form wie Phytosterin. Ist das Cholesterin bedeutend im Ueberschusse (1 Th. Phytosterin auf 10—20 Th. Cholesterin), so zeigen die bei langsamer Krystallisation sich bildenden Krystalle weder die Form des Cholesterins, noch des Phytosterins, sondern sie bestehen aus grossen, dünnen Tafeln, die am Rande dicht mit abgestutzten Nädelchen besät sind. Aus Gemischen endlich, in denen Cholesterin noch mehr vorherrscht (1 Th. Phytosterin auf 50 Th. Cholesterin), können nur Krystallformen des

[5]) Ztschr. ges. Brauw. *1884*. 7, 321.

[6]) Chem.-Ztg. *1896*. 20, 723.

Cholesterins erhalten werden. (Ztschr. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel *1898*. 1, 21.) *st*

Nachweis künstlicher Färbung in Würsten.

Von Ed. Spaeth.

Als Extractionsmittel eignet sich ganz hervorragend eine wässerige 5-proc. Lösung von Natriumsalicylat. Zur Ausführung der Probe giebt man einige kleine Stückchen in ein Becherglas oder einen Reagircylinder und erhitzt etwa eine Viertelstunde im Wasserbade mit der Lösung von Natriumsalicylat. Man kühlt dann ab und filtrirt. Ist das Filtrat gefärbt —. die Wurst künstlich gefärbt —, so wiederholt man die Prüfung mit grösseren Wurstmengen und isolirt dann in der conc. Lösung in bekannter Weise den Farbstoff. (Pharm. Central-H. *1897*. 38, 884.) *s*

6. Agricultur-Chemie.

Existirt ein constantes Verhältniss zwischen der Löslichkeit der Thomasschlacken in saurem Ammoniumcitrat und dem Gewichte der erzielten Ernte?

Von A. Petermann und J. Graftiau.

Auf Grund umfangreicher Vegetationsversuche kommen die Verf. zu folgenden Schlüssen: In einem sandigen Thonboden, der 0,65 Prom. in Mineralsäuren löslicher Phosphorsäure enthält und an Stickstoff und Kali angereichert ist, hat die Zunahme des Gewichtes einer Ernte an Hafer und Senf (1896) und einer Ernte an Weizen (1897) keine constante Beziehung zu der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den angewandten Thomasschlacken gezeigt. Wenn zwar einerseits das Maximum an Hafer erzielt wurde bei der in Wagner's Reagens am meisten (93 Proc.) löslichen Schlacke, so ist andererseits zu constatiren, 1. dass diese Ueberlegenheit sich weder bei der darauf folgenden Senfernte, noch bei der zweiten Reihe von Versuchen mit Weizen zeigte, 2. dass das Minimum an Hafer und das Minimum an Weizen erhalten wurden durch Schlacken von gleich hoher Löslichkeit (88 und 76 Proc.), und 3. dass die Summe aller Resultate keine ausgesprochene Beziehung zwischen Ursache und Wirkung ergiebt. — Was die durch die ganze Weizenpflanze absorbirte Phosphorsäure anbetrifft, so ist zu bemerken, dass bei den Versuchen der Verf. die Ausnutzung der als Dünger gegebenen Phosphorsäure nicht abhing von der Citratlöslichkeit des angewandten Phosphates. Dies zeigt folgende Tabelle:

Citratlöslichkeit.	Ausnutzungs-Coëfficient der Phosphorsäure.	Citratlöslichkeit.	Ausnutzungs-Coëfficient der Phosphorsäure.
93,4 Proc.	30,8 Proc.	76,3 Proc.	24,2 Proc.
88,2 „	42,5 „	70,9 „	40,0 „
83,9 „	36,7 „	69,1 „	26,7 „
83,7 „	46,7 „	60,6 „	28,3 „
83,4 „	44,2 „	37,6 „	28,2 „
79,1 „	42,5 „		

Die Verf. sind daher der Meinung, dass die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure der Thomasschlacke eine Grundlage der Werthschätzung im Handel bildet, die absolut nicht immer im Verhältniss steht zu dem mit diesem werthvollen Düngephosphat erzielten Erfolge. Diese Grundlage ist also willkürlich, und der Käufer soll daher auch weiterhin, bis etwas Besseres geschaffen ist, die Garantie für den Gehalt an Gesammtphosphorsäure und diejenige für genügende Mahlfeinheit fordern. (Bull. de la Station agronom. de l'Etat à Gembloux *1898*, No. 64, 5.) *γ*

Untersuchungen über die Bedeutung des Kalidüngers für Gerstencultur.

Von Th. Remy.

Um die Bedeutung der Kalidüngung für die Braugerstencultur festzustellen, wurden bereits früher von v. Eckenbrecher, sowie vom Verf. Felddüngungsversuche angestellt, welche z. Th. recht erhebliche quantitative Wirkung der Kainitdüngung ergaben, während in Hinsicht auf die Qualität ein minder günstiges Ergebniss resultirte. Die nach dem gleichen Plane wie im Vorjahre durchgeführten diesjährigen Feldversuche haben wesentlich neue Gesichtspunkte nicht ergeben. Neben diesen Feldversuchen gelangten gleichzeitig Versuche in Vegetationsgefässen zur Durchführung, über deren Ergebniss eingehend berichtet wird. Das wichtigste Schlussergebniss der mitgetheilten Untersuchungen lässt sich folgendermaassen kurz zusammenfassen: Auf Böden, für welche die Kaliersatzfrage brennend geworden ist, empfiehlt sich die reichliche Kalisalzverwendung nicht nur auf Grund allgemeiner wirthschaftlicher Gesichtspunkte, d. h. insofern, als die Kalirohsalze billig zu beschaffende Dünger sind, deren Zufuhr für die Ergänzung des zu geringen Bodenbestandes an Kali nicht nur für die Production maximaler Ernten, sondern auch für eine sichere und möglichst vollständige Ausnutzung des theuren Stickstoffdüngers unerlässlich ist. Auch mit Rücksicht auf die Quantität und Qualität der Gerstenernte sind hier von der Kalidüngung dieselben Erfolge wie von der Zufuhr eines anderen im relativen Minimum gegebenen mineralischen Nahrungsbestandtheiles zu erwarten. (Wochenschr. Brauerei *1897*. 14, 610.) *ρ*

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel zur Darstellung officineller Harze.

Von Edward T. Hahn.

Verf. hat Aceton als Lösungsmittel verglichen mit dem officinellen Alkohol. Gepulverte Jalapa, genau nach den Angaben der United States Pharmacopoeia mit Alkohol extrahirt, gab eine Ausbeute von 6,5 Proc. Harz, mit Aceton eine solche von 7,5 Proc.; angewendet wurden 100 g der Droge. Aehnliche Versuche mit je 100 g gepulvertem Podophyllum ergaben mit Alkohol 4 Proc. Harz, mit Aceton 4,5 Proc. Bei Scammonium war die Ausbeute an Harz mit beiden Lösungsmitteln die gleiche, 60 Proc. der feuchten und 63 Proc. der getrockneten Droge. Hieraus geht hervor, dass Aceton in bequemer und billiger Weise Alkohol bei der Darstellung der drei genannten Harze ersetzen kann. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 21.) *γ*

Beitrag zur Kenntniss des Gummi vom Oelbaum.

Von Charles W. Dirmitt.

Durch wiederholte fractionirte Destillation des Gummi kam Verf. zu keinem Resultate. Als Zersetzungsproduct hierbei bildet sich höchst wahrscheinlich Acroleïn und auch Wasser. Durch Verbrennen nach dem Trocknen erhielt Verf. Zahlen, die für die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ sprechen. Aus seinen gesammten Resultaten glaubt Verf. entnehmen zu können, dass eine Beziehung besteht zwischen dem sog. Gummi und den höheren Fettsäuren oder Fetten, obgleich die obige empirische Formel weder mit der allgemeinen Formel der Paraffin-, Olefin- noch der Acetylenreihe übereinstimmt. Wenn man annimmt, dass er eine den erwähnten ähnliche Säure ist, so würde die allgemeine Formel der Klasse, zu der sie gehört, sein: $C_nH_{2n-8}O_2$. Der Entflammungspunkt des Gummi wurde bei 183°C., der Brennpunkt bei 190° C. gefunden. Seine Jodzahl war 46,39 und die Verseifungszahl 15,10. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 10.) *γ*

Die wichtigsten Nutzpflanzen und deren Erzeugnisse aus den deutschen Colonien.

Von R. Sadebeck.

Die Zusammenstellung soll einen Führer durch die Colonialabtheilung des botanischen Museums zu Hamburg bilden. Neues ist in den oft sehr umfangreichen Begleitworten zu den einzelnen Pflanzen und ihren Producten nicht enthalten, Alles ist aus anderen Werken entlehnt. Trotzdem ist die Zusammenstellung nicht ohne Werth, da sie die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf die Bedeutung unseres colonialen Besitzes zu lenken geeignet ist. (Mittheil. a. d. botan. Mus. Hamburg *1897*. 14, 1.) *v*

Ueber Cultur und Gewinnung des Mate.

Von Carlos Jürgens.

Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatz.

Von Th. Lösener.

Der Verf. des ersten Aufsatzes theilt die Erfahrungen mit, die er selbst als Mate-Pflanzer in Brasilien während eines mehr als 10-jährigen Aufenthalts gewonnen hat. Wichtig davon ist zunächst, dass es ihm nach mannigfachen Fehlversuchen geglückt ist, ein Verfahren zu entdecken, durch welches die Keimung der Samen ungemein beschleunigt wird. Er übergiesst sie vor der Aussaat auf wenige Minuten mit conc. rauchender Salzsäure, um sie dann wieder durch sorgfältiges Abspülen davon zu befreien. Sind sie darauf während etwa vier Monaten stratificirt worden, so gelangen sie nach weiteren $1^1/_2$—2 Monaten in Saatkästen zur Keimung. Das Auspflanzen in das freie Land geschieht, wenn die Sträucher 30—50 cm Höhe erreicht haben. Was die Gewinnung des Mate anbelangt, so werden Zweige bis zur Stärke eines kleinen Fingers zuerst mit der Hand so durch ein offenes Feuer geführt, dass die Blätter wohl welken, nicht aber anbrennen. Weiter werden die Zweige in Haufen zusammengeschnürt, die Stammenden nach unten auf ein überdachtes Gerüstwerk gebracht und unter diesem während einer Nacht abermals ein schwaches Feuer unterhalten. Nachdem sie zuletzt 4—6 Tage fermentirt haben und getrocknet worden sind, zerschlägt man sie mit hölzernen Säbeln in kleine Bruchstücke, die endlich in besonderen Mühlen zermahlen werden. — Der zweite Verf. plaidirt für ein Verfahren der Matebereitung, das dem Dörrprocess des chinesischen Thees gleichen soll. Er hofft, dass dadurch der Mate der Rauchgeschmack genommen werde, der einer Aufnahme des Mate-Trinkens seitens der Europäer hauptsächlich im Wege stehe. Er redet zum Schluss Anbauversuchen in Ostafrika und Kamerun das Wort, indem er meint, dass Matepräparate sich in Deutschland vielleicht ebenso einbürgern werden, wie es die Kolapräparate gethan haben. (Notizbl. d. Botan. Gart. u. Mus. *1897*. 2, 1.) *v*

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Strychnin bei der Abscheidung dieses Alkaloides aus organischen Stoffen. Von E. H. Bailey und Wm. Lange. (Amer. Journ. Pharm. *1898*. 70, 18.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Beiträge zur Anatomie des Stockes von Saccharum.

Von A. Wieler.

Aus der Arbeit ist bemerkenswerth, dass das Zuckerrohr ausserordentlich reich an Kieselsäure ist. Unter Anwendung der Küster'schen

Phenolreaction lässt sich dieselbe zunächst in der Epidermis in Gestalt fester Körper nachweisen, die einzelne Zellen vollständig ausfüllen. Verascht man die Epidermis, so zeigt sich, dass über 90 Proc. Kieselsäure in der Asche enthalten sind. Kieselsäure findet sich weiter in den Intercellularräumen des interfasciculären Grundgewebes, und zwar vielfältig so massenhaft, dass totale Verstopfungen dadurch gebildet werden. Die Entstehung dieser Ausfüllungen ist wohl in gleicher Weise zu erklären, wie die des Tabaschirs. Dafür spricht auch ihr chemisches Verhalten. (Beitr. z. wissenschaftl. Bot. *1897*. 2, 1.) *v*

Ueber Labwirkung.

Von G. Lörcher.

Zur Darstellung von Labflüssigkeiten ist nach den Versuchen des Verf. die getrocknete Schleimhaut vorzuziehen, da auf diese Weise die wesentlichste Fehlerquelle, der verschiedene Feuchtigkeitsgehalt der zu vergleichenden Schleimhäute, vermieden wird. Wo es sich darum handelt, eine sehr wirksame, nicht aufzubewahrende Lablösung zu erhalten, empfiehlt Verf. das Säureextract; wünscht man ein haltbares, die Untersuchung von Zymogen und Enzym gestattendes Extract zu bekommen, so empfiehlt sich das Glycerinextract. Was die Wirkung der Laugen und Salze auf die Labgerinnung anbetrifft, so wirken die Alkalien und gleich nach ihnen Fluornatrium und oxalsaures Kali am stärksten hemmend, Carbonate etwas schwächer und noch schwächer Bicarbonate. Die Sulfate und Nitrate stehen wieder hinter den Carbonaten an Schädlichkeit zurück, indem sie die Labgerinnung auch bei ziemlich concentrirten Salzlösungen nicht ausschliessen. Das Lithiumchlorid beschleunigt in gewissen Concentrationen die Labgerinnung in sehr unbedeutender, aber doch noch deutlich zu beobachtender Weise. Sowohl Calcium-, als Baryumlauge wirken auf die Labgerinnung stark hemmend ein, Strontiumhydroxyd wirkt erheblich schwächer. Baryumnitrat beschleunigt die Gerinnung in fast allen Concentrationen. Kochsalz ist im Stande, bei sehr stark mit Wasser verdünnter Milch die Gerinnung zu beschleunigen, doch ist diese beschleunigte Wirkung nicht bei jeder Milch bei ein und derselben Wasserverdünnung nachzuweisen. Die Kalksalze wirken jedenfalls gerinnungsbeschleunigend, während Alkali das Lab zerstört, und zwar um so rascher und vollständiger, je schwächer die Lablösung ist, je höher die Concentration des Alkalis ist, und je länger das Alkali einwirkt. Auch Säure schädigt in höheren Concentrationen und bei genügend langer Einwirkung das Labferment. Beobachtungen über die Temperaturresistenz des Lab ergaben, dass gekochte Milch langsamer gerinnt als nicht gekochte, und dass saure Reaction die Temperatur des Labfermentes erhöht. Lösungen von Lab in Glycerin sind resistenter gegen höhere Temperaturen als wässerige Lösungen. Labgerinnung ist zwischen 10° und 50—60° möglich. Labenzym in mittlerer Concentration wird durch 10 Minuten dauernde Erhitzung auf 60—70° zerstört. Weiter fand Verf., dass das Labferment des Frosches im Vergleich mit den Fermenten von Mensch und Kalb bei niederen Temperaturen wirksamer ist. Der Gehalt der Magenschleimhaut an Enzym ist beim hungernden und verdauenden Thiere sehr gering; die Magenschleimhaut des hungernden Thieres enthält mehr Enzym als die des verdauenden. Der Gehalt der Magenschleimhaut an Zymogen ist beträchtlich, einerlei, ob sich die Schleimhaut im Hunger- oder Verdauungszustande befindet. Der Gehalt des Magensaftes an wirksamem Labfermente ist in der ersten Stunde der Verdauung klein, steigt von der zweiten Stunde an, erreicht in der fünften Stunde sein Maximum und geht $6^1/_2$ Stunden nach der Verdauung wieder zurück. (Arch. Physiol. *1897*. 69, 141.) *ω*

Ueber den Einfluss der Erwärmung auf diastatische Fermente.

Von Angelo Pugliese.

Verf. stellte einige Versuche über das Verhalten verschiedener diastatischer Fermente gegenüber dem Einflusse der Temperatur an, bei denen diejenigen Umstände, welche unabhängig von der Temperatur die Wirkung der diastatischen Fermente beeinflussen, nach Möglichkeit ausgeschlossen werden sollten. Er fand zunächst, dass unter der Wirkung des Wasserextractes vom Malz das Reductionsvermögen um mehr als die Hälfte höher ist als bei Anwendung des durch Alkohol erzeugten Niederschlages; zugleich bildet sich im ersteren Falle unter dem Einflusse der Maltose Glukose, im letzteren Falle nur Isomaltose und Maltose. Was den Einfluss der Erwärmung auf Diastaselösungen verschiedener Wirksamkeit anbetrifft, so zeigte sich ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der Speichel- und der Malzdiastase beim Erwärmen nicht, wenn die Wirksamkeit der Fermentlösungen annähernd gleich war. Ist das letztere nicht der Fall, so ergeben sich ganz andere Resultate; je verdünnter die Fermentlösung ist, um so stärker macht sich sowohl beim Speichel, wie bei der Malzdiastase der Einfluss der Erwärmung geltend. Die Maltose des Blutserums ist gegen Wärme empfindlicher als die Diastase. Die Versuche über den Einfluss der Erwärmung auf neutrale Diastaselösungen zeigten, dass sich ein Unterschied in dem Verhalten der Speichel-, Taka- und Malz-Diastase auch hier nicht nachweisen lässt. Auch die Maltosewirkung des Taka-Diastase-Präparates ging hier schon bei 43° C. verloren, während dies in der nicht neutralisirten Lösung erst bei 55° C. geschah. Das Alkali, welches bei Zimmertemperatur die Diastasewirkung hemmt, wirkt also beim Erwärmen schützend auf die diastatischen und maltasischen Fermente ein. Die Versuche des Verf. zeigen demnach, dass die Angaben über ein verschiedenes Verhalten der pflanzlichen und thierischen Diastase nicht beweisend sind für eine verschiedene Natur der aus den verschiedenen Substanzen gewonnenen Fermente. So lange wir keine sicheren Methoden zur Reindarstellung der Fermente besitzen, bleibt das wesentlichste Merkmal der Fermente ihre Wirkung. Bei gleichartig wirkenden Fermenten verschiedener Herkunft nimmt Verf. an, dass diese Wirkung in allen Fällen auf einer bestimmten gleichartigen Gruppirung bestimmter Atome im Fermentmolecül beruht, womit noch nicht gesagt ist, dass die verschiedenen Fermentmolecüle mit einander identisch sind. (Arch. Physiol. *1897*. 69, 115.) *ω*

Untersuchungen über die Giftigkeit des Harnes.

Von A. Benedicenti.

Vergleichende Versuche wurden an Kaninchen angestellt durch Injectionen des menschlichen Harnes nach der Ruhe und nach einem ermüdenden Marsche. Der Harn wirkt immer giftig. Die Symptome der Vergiftung sind Entkräftung, Trägheit, Schläfrigkeit. Die Giftigkeit ist grösser nach der Arbeit und für den undialysirbaren Theil des Harnes. (Arch. ital. de biolog. *1897*. 27, 321.) *ζ*

Ueber die Toxicität des Urins und Milzextractes bei Carcinom.

Von Fritz Meyer.

Die frühere Ansicht, dass die Giftigkeit des Urins bei Carcinom wesentlich erhöht ist, wird bestätigt. Dieselbe sinkt plötzlich bei Eintritt oder im Verlauf des Comas, sowie beim Kochen. Milzextract zeigt diese Erscheinung ebenfalls, nur dass beim Coma die Giftigkeit noch besonders erhöht ist. (Ztschr. klin. Med. *1897*. 33, 563.) *sp*

Zur Charakteristik der Somatose.

Von Friedr. Maassen.

Es werden, im Einklange mit früheren Untersuchungen, die auffallend rasche Besserung des Appetits, Abnahme der Blässe und Zunahme des subjectiven Kräftegefühls bei Darreichung von Somatose constatirt. Hämoglobinbestimmungen des Blutes mittelst des Gower-schen Apparates ergaben eine beträchtliche Vermehrung des Hämoglobins, womit theilweise eine Vermehrung der rothen Blutkörperchen, nach Thoma-Zeiss gezählt, einherging. (Wiener. med. Wochenschr. *1898*. 48, 12.) *sp*

Ueber den Nachweis und die klinische Bedeutung des Schleimes in den Excreten. Von Ad. Schmidt. (D. med. Wochenschr. *1898*. 24, 4.)

Weitere Erfahrungen über die Wirksamkeit des Behring'schen Diphtherieheilmittels. Von Boetticher. (D. med. Wochenschr. *1898*. 24, 8.)

Weitere Erfahrungen über Heilserumtherapie bei Diphtheritis. Von Reinhold Altmann. (D. med. Wochenschr. *1898*. 24, therapeut. Beil. 1.)

Mittheilung über die therapeutische Verwendung des Globularins und des Globularetins. Von Balestre. (Les nouv. remèdes *1897*. 13, 737.)

Beitrag zum Studium der Immunität. Von Sawtchenko. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1897*. 11, 865.)

Zur Kenntniss der Zusammensetzung des normalen Magensaftes. Von A. Schüle. (Ztschr. klin. Med. *1897*. 33, 538.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Biologische Studien über das Enzingerfilter.

Von A. Lafar.

Verf. hatte bereits früher[7]) gezeigt, dass, wie auch schon von anderer Seite[8]) nachgewiesen worden, durch das Filtriren durch ein Enzingerfilter der Keimgehalt eines Bieres im ungünstigen Sinne verändert wird, sowohl durch die Art der Filterwirkung selbst, durch welche dem Biere mehr Culturhefen als Bakterien und wilde Hefen entnommen werden, als auch durch das dem Filtriren des Bieres vorangehende Wässern des Filters, durch welches das letztere mit schädlichen Keimen beladen wird. Um die Filterwirkung allein und ungetrübt beurtheilen zu können, wurden nun eine Reihe von Versuchen vorgenommen, bei welchen das Wässern des mit frischen Papierlagen beschickten Filters mit einem zuverlässig keimfreien Wasser vorgenommen wurde. Während die Leistung des frisch zusammengestellten Filters als eine in quantitativer Hinsicht sehr gute bezeichnet werden muss, wird bis zu Ende der Arbeit (nach Durchfiltriren von ca. 9 hl Bier durch den Apparat) die durchtretende Flüssigkeit an Keimen nicht ärmer gemacht, sondern sogar noch angereichert. Die Versuche stellen ausser Zweifel, dass durch das Filtriren eine Verschlechterung der Zusammensetzung des Keimgehaltes des Bieres herbeigeführt wird, auch dann, wenn das Filter mit keimfreiem Wasser gewässert worden war. Die Ueberlegenheit des unfiltrirten Bieres in Hinsicht auf Haltbarkeit zeigte sich besonders deutlich bei jenen Proben, welche bei 9° C. gehalten worden waren. Selbst nach 33 Tagen waren die vom unfiltrirten Biere noch blank und wohlschmeckend und wiesen nur einen geringen Absatz auf; hingegen waren die Proben

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1894*. 18, 53.
[8]) Chem.-Ztg. *1896*. 20, 903.

des filtrirten Bieres zu der Zeit schon ganz trüb, stark absatzhaltig und nicht mehr geniessbar. (Ztschr. ges. Brauw. *1897.* 20, 679.) *p*

Verhalten des Klebs-Loeffler'schen Diphtheriebacillus in der Milch, nebst einigen Bemerkungen zur Sterilisation derselben.

Von Feinberg.

Die Veränderungen der Milch sollen studirt werden; dazu ist die Sterilisation derselben nothwendig. Zur Sterilisation im Dampfkochtopf ist mehrmaliges 2-stündiges Erhitzen mit eintägigen Intervallen, während deren die Temperatur nicht unter 20° sein soll, erforderlich, und zwar um so häufiger, je grösser das Quantum Milch ist. Dagegen gelingt bei einer Temperatur von 110° die vollständige Sterilisation schon in ½ Stunde. Der Diphtheriebacillus bewirkt in steriler Milch: 1. für sich Gährung, wobei Milchzucker unter Bildung von Alkohol, Aldehyd, flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren zersetzt wird. Caseïn wird nicht zersetzt; es wird überhaupt keine Peptonisirung des Eiweisses bewirkt. 2. Bei Gegenwart des Heubacillus (in nicht genügend sterilisirter Milch) dieselbe Gährung. Milchsäure tritt hierbei nicht auf, während sie im ersten Falle durch die Reactionen nicht ausgeschlossen erschien. Als erste Producte von Caseïnzersetzung finden sich „Oxysäuren"; ausserdem ist starke Peptonisirung vorhanden. Die Toxinbildung, in keinem directen Verhältnisse zur Vermehrung des Bacillus stehend, wird durch neutrale Reaction der Milch beeinträchtigt, steigt mit wachsender Alkalescenz bis zu einem Maximum bei ½ ccm 10-proc. Sodalösung auf 50 ccm Milch. (Ztschr. klin. Med. *1897.* 33, 432.) *sp*

Zur Biologie der Bakterien.

Von G. Schlater.

Auf die Frage: Was sind eigentlich Bakterien? giebt Verf. eine sehr eigenthümliche Antwort. Er geht von der Definirung der Zelle aus. Sie ist ihm ein complicirter Organismus, dessen Elemente unserem bewaffneten Auge als Körner (Granula und Mikrosomen) erscheinen. Die niedrigste Gruppe der Bakterien, an denen man mit allen Hülfsmitteln moderner Technik keinerlei Structur erkennen kann, sind ihm nun weiter nichts als solche Granula und zwar solche, die ihren mikrochemischen Eigenschaften nach mit den Chromatin-Cytoblasten des Zellkerns identificirt werden müssen. Er nennt sie mit Altmann Autoblasten. Zur zweiten Gruppe gehören alle diejenigen Bakterien, welche so zu sagen die ersten Versuche einer morphologischen Differenzirung aufweisen. Sie stellen eine innige Vereinigung einer grösseren oder kleineren Anzahl von Autoblasten zu einem ganzen, selbstständigen Organismus dar, indem sie durch eine dem Zellkern entsprechende Zwischensubstanz verbunden sind. Sie heissen Moneren. Die dritte grosse Gruppe, zu deren einfachsten, niedersten Vertretern die grössten Formen der Bakterien gehören, haben schon solche Elemente entwickelt, welche als Keime eines Protoplasmas oder Zellleibes aufgefasst werden können. Hier haben wir es mit einer Gliederung des ganzen Körpers des betreffenden Organismus in einen centralen Abschnitt (Prototyp des Kernes) und einen peripheren Abschnitt (Prototyp des Zellkörpers) zu thun. Eine höher stehende Untergruppe der dritten Gruppe machen die Cyanophyceen und ihre Verwandten aus, die aber immer noch keine eigentlichen Zellen sind. Sie sind als Metamoneren zu bezeichnen. Alle Lebewesen zerfallen nach dem Gesagten in: 1) Autoblasten, d. h. frei und selbstständig lebende Bioblasten, 2) Protozoën, d. h. Colonien von Cytoblasten, von solchen Bioblasten, welche ihre selbstständige Existenz eingebüsst haben, und 3) Metazoën, d. h. Colonien von Zellen oder von solchen Protozoën, welche einer selbstständigen Existenz verlustig gegangen sind. (Biolog. Centralbl. *1897.* 17, 833.) *v*

Bakterien der Tropen mit assimilirenden Pigmenten.

Von A. J. Ewart.

In Buitenzorg auf Java beobachtete Verf. in Wasserculturen eine Anzahl von Bakterien, die sich durch eine Pigmentirung auszeichneten, und die auch, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wurden, deutliche Mengen von Sauerstoff abgaben. Es war eine unbewegliche Micrococcus-Form (Streptococcus varians), zwei Arten, die dem Bacterium virens und viride van Tieghem's ähnelten, zwei Spirillen und endlich ein grosser Bacillus. In allen Fällen zeigte sich das grüne Pigment im gesammten Plasma verbreitet. Von rothen Bakterien wurde das Bact. photometricum in Menge gefunden, dagegen niemals Monas okenii. (Ann. Bot. *1897.* 11, 486.) *v*

Ueber die Wirkung des Pseudotuberkulose-Serums auf den Bacillus der Pseudo-Tuberkulose.

Von Ledoux-Lebard.

Die Krankheit wurde häufig als spontane bei Meerschweinchen, nur vereinzelt beim Kaninchen beobachtet. Sicherer als durch die pathologisch-anatomische Untersuchung ist sie durch bakteriologische von der echten Koch'schen Tuberkulose zu unterscheiden. Die Oberfläche einer mit Organen oder Blut besäten Gelatineplatte wird in 24 Std. mit zahlreichen Colonien bedeckt, gebildet von einem ovoiden, beweglichen Bacillus, der sich in wässerigen Anilinfarbenlösungen leicht färbt, die Gram'sche Färbung nicht annimmt und bei Meerschweinchen schneller als der Koch'sche Bacillus den Tod herbeiführt. Das Serum damit inficirter Kaninchen bewirkt in Bouillonculturen Agglutinationen, falls es in genügender Menge zugesetzt wird. Diese Erscheinung ist makroskopisch schwer, mikroskopisch im hängenden Tropfen gut zu beobachten. Die Vermehrung der Bacillen wird dabei nicht aufgehoben; dieselben neigen aber dann zu einer eigenartigen, netzförmigen Anordnung. (Ann. de l'Institut Pasteur *1897.* 11, 909.) *sp*

Ueber Symbiose bei diabetischer Lungentuberkulose. Von H. Ehret. (Münchener med. Wochenschr. *1897.* 44, 1495.)

Ergebnisse der Schutzpockenimpfung im Königreiche Bayern im Jahre 1896. Von Ludwig Stumpf. (Münchener med. Wochenschr. *1897.* 44, 1502.)

Die Rieselfelder der Stadt Paris. Von Launey. (Rev. d'Hygiène *1897.* 19, 1065.)

Hausassanirung in Paris im Jahre 1897. Von L. Masson. (Rev. d'Hygiène *1897.* 19, 1080.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber die Identität von Andorit, Sundtit und Webnerit.

Von G. T. Prior und L. J. Spencer.

Nach den Untersuchungen der beiden Autoren sind die drei obengenannten Minerale identisch. Es hat sich gefunden, dass Krenner's Beschreibung die richtige ist, Sundtit hat eine andere Zusammensetzung, als früher angegeben wurde, endlich ist der Webnerit krystallographisch anders, als früher angegeben, aufzufassen.

Die Andoritkrystalle des britischen Museums, welche man früher für Freieslabenit gehalten hat, stammen aus Ungarn; sie sind 1—3 mm lang, haben eine dunkelschwarze, häufig drusige Oberfläche, sind aber sonst immer symmetrisch entwickelt; sie haben einen kurzprismatischen Habitus und gleichen so Freieslabenit. Der Strich ist schwarz, die Härte 3, das spec. Gewicht 5,33 bei 19° C. Das rhombische Axenverhältniss ist a : b : c = 0,321 : 1 : 1,281; es fanden sich neben den beiden Pinakoiden 100 und 010 die Prismen 210, 430, 110, 230, 120 und die Brachydomen 031 und 091. Das Mineral ist leicht schmelzbar und kann durch Salzsäure zersetzt werden. Die Resultate der Analyse folgen unter I.

	I	II	III	IV	V	VI
Pb	21,81	22,07	24,10	Spur	24,30	23,81
Ag	11,73	11,31	10,94	11,81	10,25	12,42
Cu	0,73	0,69	0,68	1,49	0,65	—
Fe	1,45	0,70	0,30	6,58	0,53	—
Sb	41,76	41,91	41,31	45,03	40,86	41,62
S	22,19	23,32	22,06	35,89	23,10	22,14

Unter II steht die Analyse von Krenner's Andorit von Felsöbanya. Auch die Messungen stimmen mit denen Krenner's, soweit dies möglich ist, überein.

Prof. Brögger hat dem britischen Museum Original-Material seines Sundtit vermacht; es ist wahrscheinlich, dass die von demselben mitgetheilte und von Thesen angefertigte Analyse nicht von diesem Material gemacht wurde. Manche von diesen Sundtitkrystallen sind nach 100 tafelig, andere haben den prismatischen Charakter der ungarischen Krystalle; ihr spec. Gewicht war 5,377 bei 20° C. Brögger führt daran auf die 3 Pinakoide 100, 010, 001, die Prismen 610, 510, 210, 320, 110, 230 und 120, die Makrodomen 102, 305, 203, 405, 101, 302, 301 und 902, die Brachydomen 011, 043, 032, 021 und 031 und die Pyramiden 112, 223, 111, 332, 331, 264, 121, 362, 132, 131, 162, 2.21.7 und 211; die Flächenentwickelung ist also hier eine viel reichere als am ungarischen Andorit. Die Analyse gab die unter III mitgetheilten Zahlen, dem Material war etwas Pyrit beigemengt, wovon die 0,30 Proc. Eisen herrühren; unter IV steht die erste von Thesen, aber nicht an identischem Material ausgeführte Analyse des Sundtit.

Prof. Weissbach vermachte dem britischen Museum einen Krystall von Stelzner's Webnerit. Die Messungen der Combinationen 100, 210, 430 zeigten die krystallographische Identität mit Andorit. Unter V steht oben Mann's Analyse des Stelzner'schen Webnerits und unter VI die der Formel $2(PbSb_2S_4) + Ag_2Sb_2S_4$ entsprechende Zusammensetzung. Auch zu Oruro, Mina Iloi hat Hohmann Sundtitkrystalle aufgefunden und dem britischen Museum übersandt, sie kommen mit Pyrit zusammen vor und sind ebenfalls Andorit; auch zu Socavon de la Virgue ist das Mineral vorgekommen, begleitet von Alunit wie das Vorkommen von Oruro. (The Mineralogical Magazine and Journ. of the Min. Soc. *1897.* 11, 286.) *m*

Ueber Tripuhyit aus Brasilien.

Von E. Hussak und G. T. Prior.

In den Zinnober führenden Sanden, welche auch die neuen Mineralien Lewisit[9]) und Derbylit[10]) umschliessen, findet sich das neue Mineral, welches nach seinem Fundorte benannt ist. Alle drei Mineralien kommen in Glimmerschiefern, welche den Itabirit begleiten, vor; indess ist der Tripuhyit bis jetzt nur in den Sanden beobachtet. Er kommt hier nur in mikrokrystallinen Aggregaten von grüngelber Farbe vor, ist

[9]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1896.* 20, 41.

[10]) Ein brasilianisches, rhombisches Mineral von der chemischen Zusammensetzung: $FeSb_2O_6 + 5FeTiO_3$.

stark doppelbrechend und hat hohe Brechungsexponenten. Er ist optisch zweiaxig, nicht plecchroitisch, der Strich ist canariengelb, das spec. Gew. 5,82 bei 19° C., im Reagensglas gab er kein Wasser, nur bei der Erhitzung, an der Bunsenflamme war er unschmelzbar, schwärzt sich und färbt die Flamme blau und hinterliess einen Rückstand von Eisenoxyd. Die Analyse ergab $Sb_2O_5 = 66,68$, $FeO = 27,70$, $CaO = 0,82$, $SiO_2 = 1,35$, $Al_2O_3 = 1,40$, $TiO_2 = 0,86$, Rest 1,19 (Alkali), daraus folgt die Formel $Fe_2Sb_2O_7$. (Mineralog. Magazine *1897*. 11, 302.) *m*

Ueber Bloedit von Punjab Salt Range.

Von F. R. Mallet.

Der Salt Range im nördlichen Punjab leitet seinen Namen her von den zahlreichen Steinsalzlagern, welche dort den präcambrischen Schichten eingeschaltet sind. Einige dieser Lagerstätten sind von grosser Reinheit und ungeheurer Mächtigkeit und seit Menschengedenken im Abbau, während andere erst seit der Annexion des Gebietes von der Britischen Regierung aufgemacht worden sind. Der Bloedit wurde hier von Dr. H. Warth entdeckt. Wenige Meilen nördlich von Pind Dádun Khán in den Majo-Gruben wurde er im Jahre 1875 entdeckt; er findet sich in $^1/_2$ Zoll langen Krystallen von Steinsalzkrystallen begleitet auf Klüften in letzterem. Glauberit und Gyps finden sich hier auch, aber nicht mit jenen zusammen; von letzteren fanden sich 3×4 Zoll grosse Krystalle 1887 auf der Varcha-Grube. Hier fanden sich die 3 Pinakoide 100, 010, 001, die Prismen 110, 210, 310, 120, 130, die Klinodomen 011 und 021, die Pyramiden 111, $\bar{1}11$, $\bar{2}11$, 121, $\bar{1}21$, $\bar{2}21$ und $\bar{1}44$. Ebenso wie in Stassfurt sind immer 001, 111, 110, 210 vorherrschend. Die Krystalle sind durchsichtig farblos, vielfache Trübung rührt von Hohlräumen von 0,1—0,2 mm her; manche von ihnen sind negative Krystallhohlräume, welche von 001 und 111 begrenzt werden, manche sind mit Flüssigkeit gefüllt. Die optischen Axen liegen in der Symmetrie-Ebene; die Elasticitätsaxe α liegt im spitzen Winkel β; es war $a : c = 42°9'$ für rothes Licht und $41°5'$ für blaues Licht. Platten, senkrecht zu den Mittellinien, ergaben: $2Ha = 71°22'$, $2Ho = 111°51'$ für rothes Licht und $2Ha = 73°26'$, $2Ho = 109°0'$ für blaues Licht, daraus folgt: $2V = 70°18'$ für rothes und $72°36'$ für blaues Licht. Er zeigt geneigte Dispersion. Der indische Bloedit ist vollkommen luftbeständig. Die Analysen ergaben I, II u. III Mittel, IV Theorie nach $Na_2MgSO_2, 4H_2O$:

	I.	II.	III.	IV.
MgO	11,96	11,97	11,97	12,04
Na_2O	18,48	18,59	18,53	18,56
SO_3	47,75	47,89	47,82	47,86
H_2O	21,59	21,50	21,50	21,54
NaCl	0,07	0,07	0,07	—

Beim Erhitzen verliert er 2 Mol. H_2O zwischen 85 und 120°, den Rest über 125°. Die Bildung des Bloedits erfolgt durch Anlagerung von Na_2SO_4 an $MgSO_4$, oder nach van't Hoff durch gegenseitige Zersetzung von Bittersalz mit Kochsalz: $2MgSO_4, 7H_2O + 2NaCl = MgNaSO_4, 4H_2O + MgCl_2, 6H_2O + 4H_2O$. Oberhalb von 31° bildet sich Bloedit, unterhalb von 31° bestehen Bitter- und Steinsalz neben einander. Auch lenticuläre Schichten von Sylvin und Kieserit sind im Kallar und unreinem Steinsalz aufgefunden worden. (Mineralog. Magazine *1897*, 315.) *m*

Das Vorkommen des oolithischen Eisenerzes im südlichen Theile Deutsch-Lothringens.

Von Fr. Greven.

Die Eisenerzablagerungen im Westen Deutschlands erstrecken sich von der Südgrenze Luxemburgs an, auf dem linken Ufer der Mosel über die Südgrenzen Lothringens hinaus nach Frankreich hinein. Die Eisenerzformation zerfällt hier in der Regel in 5 Lager, die man (von oben nach unten) als rothsandiges, rothkalkiges, gelbes, graues und schwarzes Lager bezeichnet. Die Mächtigkeit nimmt von Norden nach Süden und von Westen nach Osten beständig ab. Während an der Luxemburger Grenze die Formation noch eine Mächtigkeit über 40 m, wovon 20 m auf das Lager selbst kommen, zeigt, ist im südlichen Theile die Mächtigkeit viel geringer; bei Ars ist z. B. nur noch das liegende schwarze Lager mit 1,60 m Mächtigkeit vorhanden. Während die Zwischenmittel im Norden zum grössten Theile aus eisenschüssigen, meist braungefärbten Kalken bestehen, herrschen im Süden die verschiedenfarbigen Mergel vor. Im südlicheren Gebiete Lothringens sind die Aufschlüsse seltener als in dem nördlichen, von Köhler und Hoffmann untersuchten Theile. Ausser einigen unbedeutenden Grubenbauen ist nur bei Ars in den Gruben ein längerer Betrieb aufrecht erhalten gewesen. Im Norden des Mancethales wurde ebenfalls das schwarze Lager von Ars abgebaut, zeigte aber neben kleineren Sprüngen im westlichen Theile eine Verwerfung von 6 m. Auch im Süden des Mancethales treten zahlreiche Störungen auf. Von den Verwerfungen zeichnen sich besonders die des Genivauxthales, die sich auch äusserlich kennzeichnet (ca. 10 m) und im Mancethale die Gorzer Verwerfung (45—50 m) durch ihre Höhe aus. Eine Reihe Profile sind näher beschrieben. Die chemische Zusammensetzung der (schwarzen Minette) Erze bei Ars ergiebt im Durchschnitt 36—32 Proc. Fe, 22—10 Proc. SiO_2, 12—7 Proc. CaO. Eine Reihe Analysen anderer Vorkommen sind angegeben und zeigen, dass der Eisen- und Kieselsäuregehalt des schwarzen Lagers derselbe geblieben ist, wie bei den Lagern im Norden Lothringens; die Behauptung, dass mit Abnahme der Lagermächtigkeit auch der Eisengehalt abnehme, kann also nur für die oberen Lager gelten. Bis zum Süden lassen sich mindestens 3 Lager deutlich nachweisen. Man sollte bei Minettevorkommen nicht von Auskeilen sprechen, sondern bei der unscharfen Abgrenzung gegen das Nebengestein nur von Ab- und Zunahme des Eisengehaltes. Die südlothringischen Vorkommen sind viel weniger günstig als die nördlichen, es sind aber doch auch hier mindestens zwei bauwürdige Lager nachgewiesen, so dass auch hier noch lebhafter Bergbau in Gang kommen kann. (Stahl u. Eisen *1898*. 18, 1.) *nn*

Italienischer Graphit.

In der Provinz Turin wird Graphit im Bezirke Pinerolo bergmännisch gewonnen. Der italienische Graphit ist als solcher wenig bekannt. Der Graphit kommt dort in Flötzen von regelmässigem Streichen und Fallen in der unteren Abtheilung der westalpinen krystallinischen Schieferformation eingelagert vor. Die graphitführende Formation bildet in den Cottischen Alpen einen halbkreisförmigen Gürtel von ca. 60 km, von Giaverno über Pinerolo bis nach Saluzzo. Die Gruben bei Pinerolo liegen 600—900 m über dem Meere. Die mittleren besseren Handelssorten enthalten 60—85 Proc. graphitischen Kohlenstoff; der Rückstand enthält freie Kieselsäure, feuerfeste Silicate, ist aber kalkfrei. Die meisten Gruben wurden bis vor Kurzem in sehr primitiver Weise betrieben und erst in den letzten Jahren wurde man durch die geologische Aufnahme auf dieses Graphitvorkommen in Oberitalien aufmerksam. Der Grubenbetrieb ist jetzt in sachkundigen Händen, und die Gesammtförderung, welche vor 2 Jahren 4000 t betrug, wird 1898 12000 t erreichen. (Stahl u. Eisen *1898*. 1, 50.) *nn*

12. Technologie.

Ueber die Gütebestimmung hydraulischer Bindemittel.

Von F. M. Meyer.

Zweck der technischen Untersuchung von Portland-Cement sollte sein, sich zu vergewissern, ob die in der amtlichen Definition von Portland-Cement geforderte Herstellung thatsächlich durchgeführt ist. Hierfür hält Verf. ausreichend: 1. Die Bestimmung des Glühverlustes und des spec. Gewichtes. 2. Ob eine innige Mischung von Thon und Kalk und genügende Zerkleinerung vorliegt, beweist die Volumbeständigkeit. 3. Ob keine groben Körner vorhanden sind, erkennt man durch die Mahlfeinheit. 4. Ob die Masse bis zur Sinterung gebrannt ist, geht aus der Bestimmung der Alkalinität der wässerigen Lösung hervor. Zur Beurtheilung der richtig gewählten chemischen Zusammensetzung und ferner zur weiteren Prüfung des richtigen Fabrikationsganges muss man noch 5. die Bestimmung der Abbindezeit und 6. die der Betonschubfestigkeit vornehmen. (Thonind.-Ztg. *1897*. 21, 1091.) *τ*

Herstellung keramischer Massen.

Von Th. Fischer.

Verf. stellte mit der durch das D. R. P. 92 816 bekannt gewordenen keramischen Masse, nach der Patentschrift bestehend aus etwa 6 Th. Porzellan, Steingut oder sonstiger gebrannter Thonmasse, 1 Th. Gyps und 1 Th. Fluss, Versuche an, um festzustellen, ob, wie von dem Erfinder behauptet wird, die Masse nach dem Brennen ein gegen Witterung und sonstige chemische Einflüsse widerstandsfähiges Product sei und sich zur Herstellung aller Arten von Dachziegeln jeder Form und Farbe und zur Fabrikation von Verblendmaterial für bauliche Zwecke eigne. Aus dem im Laboratorium der Kgl. Bergakademie an fünf dem Verf. vom Patentinhaber eingesandten Mustern vorgenommenen Versuchen ist zu entnehmen, dass von den fein gepulverten, durch ein Sieb von 4900 Maschen pro qcm gebrachten Massen beim Digeriren mit Wasser während 24 Stunden (auf 1 g Masse 200 ccm Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur 13,69—14,55 Proc. Gyps in Lösung gingen. Eines der glasirten Versuchsstücke wurde in nicht zerkleinertem Zustande nach dem Trocknen bei 200° C. 14 Tage lang in der Weise mit Wasser behandelt, dass täglich $^1/_2$ l frisches Wasser zur Verwendung kam. Vor dem Versuche war das Gewicht der Probe 50,2 g, nach dem Versuche 46,1 g; in dem abgegossenen Wasser wurde fortwährend schwefelsaurer Kalk nachgewiesen. Die Festigkeit des Materials nach der Behandlung mit Wasser wird gleich Null. Die Porosität der Massen ist sehr gross. (Thonind.-Ztg. *1897*. 21, 1067.) *τ*

Die Unbrauchbarkeit der Masse für alle Zwecke, wo dieselbe der Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt ist, geht aus diesen Versuchen hervor; ebenso leuchtet es für den Keramiker ohne Weiteres ein, dass die in der Patentschrift aufgestellte Behauptung, die Masse zeige beim Brennen eine sehr geringe Schwindung, nur so lange besteht, als der grössere Theil des schwefelsauren Kalkes mit den Thonerdesilicaten noch nicht in Verbindung getreten und die Masse daher noch porös ist; denn alle stark kalkhaltigen Massen besitzen die Eigenthümlichkeit, dass die beginnende Verdichtung (Sinterung) mit dem Schmelzpunkte fast zusammenfällt und hierbei ein starkes Schwinden fast plötzlich eintritt. Wird die Masse also bis zur Wetterbeständigkeit gebrannt, so ist ein Theil ihrer in der Patentschrift behaupteten guten Eigenschaften hinfällig. *D. Ref.*

Versuche, ausgeführt auf der Newsky-mechanischen Fabrik bei St. Petersburg zur Darstellung bester Armaturbronze.

Von B. A. Iwanow.

Verf. wurde beauftragt, eine Legirung der Bronze für Locomotiv-Armaturen auszuarbeiten, welche allen Anforderungen der modernen Technik entsprechen solle. Es wurden 5 Versuche mit folgenden Mischungen ausgeführt. Die Legirungen enthielten:

	I. Versuch	II. Versuch	III. Versuch	IV. Versuch	V. Versuch.
Kupfer	88 9 Proc.	85 Proc.	87,5 Proc.	84 Proc.	85,4 Proc.
Zinn	8,3 „	9,5 „	10 „	9 „	11,6 „
Zink	2,8 „	5 „	2 „	5 „	3 „
Phosphorligatur	—	0,5 „	0,5 „	0,7 „	—
Blei	—	—	—	1,3 „	—

Am geeignetsten sowohl hinsichtlich der Billigkeit, wie der Eigenschaften erwies sich No. 4. (Westnik obschestwa Technologow *1897*. 4, 285.) *Bz*

Herstellung von Blechen mit Bleiüberzug.

Von William Banfield.

Verf. hat ein Verfahren erfunden, Bleche mit Blei zu überziehen, welches bereits seit 2 Jahren auf den Werken von Irondale angewendet wird. Die Herstellung von Platten mit reinem Bleiüberzuge bot grosse Schwierigkeiten. Beim Verzinnen von Blechen wird zur Verhinderung der Oxydation des Metalles auf dem geschmolzenen Metallbade eine Fett- oder Oelschicht ausgebreitet, welche beim Schmelzpunkt des Zinns (228°) nicht verbrennt; auch für Legirungen von Zinn und Blei, mit niedrigen Gehalten des letzteren, ist die Fettschicht noch verwendbar. Erhitzt man jedoch ein Bleibad auf seinen Schmelzpunkt (335°), so giebt es kein Oel, welches diese Erhitzung aushält, ohne zu verbrennen oder wenigstens einzudicken, zu verkohlen und die eingetauchten Bleche zu verschmieren. Die Oxydation des Bleies konnte nicht verhindert werden. Der Verf. taucht deshalb seine Bleche zuerst in eine Legirung von Zinn und Blei. Der Bleibehälter ist getrennt davon, hat eigene Feuerung und, um die Oxydation möglichst fernzuhalten, an der Oberfläche nur eine schmale Oeffnung. Die eigentliche Erfindung besteht darin, durch nicht oxydirende Gase oder Dämpfe die Oxydation von dem geschmolzenen Blei fernzuhalten. Auf dem ersten Metallbade befindet sich ein Oelbad, durch welches die Platten passiren müssen, kurz bevor sie aber in die Walzen gelangen, lässt man ein wenig Oel zwischen die Walzen. Die Platte gelangt auf diese Weise mit einer dünnen Oelhaut in das Bleibad, woselbst das Oel verdampft. (Eng. and Mining Journ. *1897*. 64, 638.) *nn*

Ueber die Werthbestimmung des Handelscarbides.

Von O. Frölich.

Von den Verkäufern von Calciumcarbid wird gewöhnlich garantirt, dass die betr. Carbidsorte mindestens eine bestimmte Anzahl von Litern Acetylen pro 1 kg liefere. So zweckmässig diese Angabe auch ist, so giebt sie doch meistens ein ganz falsches Bild, da gewöhnlich unterlassen wird, den Druck, die Temperatur und den Feuchtigkeitsgrad anzugeben, bei welchen die Messung vorgenommen wurde. Der Chemiker geht gewöhnlich so vor, dass er Druck und Temperatur beobachtet und aus dem abgelesenen Volumen Acetylen dasjenige berechnet, welches er bei Trockenheit, d. h. ohne Anwesenheit von Wasserdampf, bei dem Normaldrucke von 760 mm und der Normaltemperatur von 0° C. erhalten haben würde, und dann dieses Volumen mit demjenigen vergleicht, welches reines Carbid bei 0° C. und 760 mm Druck trocken erzielt. Für den Praktiker ist es jedoch bequemer, wenn er aus einer Tabelle unmittelbar ablesen kann, wie viel l Acetylen 1 kg reines Carbid bei der Temperatur und dem Druck, die bei seiner Messung geherrscht haben, und „feucht", d. h. über Wasser, entwickelt, und hiermit dasjenige, auf 1 kg Carbid umgerechnete Volumen vergleicht, welches er bei seiner Messung erhalten hat. Dividirt er dann das letztere Volumen durch das aus der Tabelle abgelesene, so erhält er den Grad der Reinheit seines Carbids in Proc. Beispiel: Man habe 152 g des zu untersuchenden Carbids abgewogen und an der Gasuhr eine Entwickelung von 48,3 l Acetylen bei 11° C. und 748 mm Druck (feucht) abgelesen. 1 kg dieses Carbids würde unter denselben Umständen $\frac{1000}{152} 48 = 316$ l Acetylen ergeben haben; aus der Tabelle ergeben sich aber für reines Carbid bei 10° C., 750 mm, feucht, 370 l Acetylen. Das untersuchte Carbid hat also einen Reinheitsgrad von $\frac{316}{370} = 0{,}854$ oder rund 85 Proc. Will man ferner wissen, wie viel l Acetylen dieses Carbid bei 15° C., 760 mm, feucht, geben würde, so ergiebt sich aus der Tabelle unter diesen Umständen die Literzahl 374 für reines Carbid; das untersuchte Carbid giebt also bei 15° C., 760 mm, feucht, $374 \times 0{,}854 = 319$ l Acetylen. Will man endlich wissen, wie viel l Acetylen dasselbe Carbid bei 0° C., 760 mm, trocken, ergiebt, so multiplicirt man die hierfür geltende Literzahl 348 mit dem Reinheitsgrad 0,854 und erhält 297 als die Literzahl bei 0° C., 760 mm, trocken.

Tabelle der Anzahl Liter feuchten Acetylengases, welches 1 kg Reincarbid bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen entwickelt.

(1 kg Reincarbid giebt bei 0° C., 760 mm Druck, trocken, 348 l Acetylen.)

Barometerstand.	Temperatur. °C. 0°	2,5°	5°	7,5°	10°	12,5°	15°	17,5°	20°	22,5°	25°	27,5°	30°
710 mm	375	379	383	387	391	396	400	404	410	415	421	426	433
715 „	373	376	380	384	388	393	397	401	407	412	418	423	430
720 „	370	374	378	382	386	390	395	398	404	409	415	420	427
725 „	367	371	375	379	383	387	392	396	401	406	412	417	424
730 „	365	369	373	376	380	385	389	393	398	403	409	414	421
735 „	362	366	370	374	378	382	386	390	395	400	406	411	418
740 „	360	364	367	371	375	379	384	388	393	398	403	408	415
745 „	357	361	365	369	373	377	381	386	390	395	400	406	412
750 „	355	359	363	366	370	374	379	383	387	392	397	403	409
755 „	353	356	360	364	368	372	376	380	385	390	394	400	406
760 „	350	354	358	361	365	369	374	378	382	387	392	397	403
765 „	348	352	355	359	363	367	371	375	380	384	389	395	401
770 „	346	349	353	357	360	364	369	373	377	382	387	392	398

(Acetylen *1898*. 2, 1.) *f*

Beobachtungen über den Einfluss der Feuertrocknung auf die Beschaffenheit des Hopfens.

Von Th. Remy.

Die ausserordentlich grosse Bedeutung, welche Handel und Consum der Farbe des Hopfens beizulegen pflegen, im Verein mit der Schwierigkeit, bei ungünstiger Erntewitterung eine tadellose Trocknung zu erzielen, haben neuerdings zu einer allgemeinen Einführung der bisher in der Hauptsache auf wenige Gebiete beschränkten Feuertrocknung geführt. Die Wichtigkeit der Trocknungsfrage, sowie der gänzliche Mangel an allen exacten Beobachtungen über den Einfluss der Feuertrocknung auf den Gebrauchswerth, veranlassten den Verf., der Frage experimentell näher zu treten. Zu den Versuchen diente sorgfältig gepflückter und sortirter Schwetzinger Hopfen, als Darre eine kleine Obstdarre mit Holzkohlenfeuerung. Zur gleichen Zeit wurde Hopfen derselben Abstammung ohne Anwendung künstlicher Wärme an der Luft getrocknet. Das ausgeprägteste Aroma zeigte der ohne Anwendung künstlicher Wärme getrocknete Hopfen. Bei den gedarrten Proben nahm die Intensität des Geruches mit steigender Darrtemperatur ab. In den sonstigen äusseren Eigenschaften unterschieden sich die Proben nicht bemerkenswerth. Der Vergleich des Weichharzgehaltes der an der Luft getrockneten Probe mit jenem des gedarrten Hopfens führte zu einem günstigen Urtheile über die Feuertrocknung. Im Allgemeinen spricht das Ergebniss des Versuches zu Gunsten einer ordnungsgemäss ausgeführten Feuertrocknung; denn schon bei nicht ganz günstiger, vollends aber bei schlechter Erntewitterung gewährleistet sie allein die Erhaltung guter äusserer Eigenschaften des Hopfens, vor Allem aber verhindert sie den Uebergang des werthvollen Weichharzes in werthloses Hartharz. (Wochenschr. Brauerei *1897*. 14, 682.) *ρ*

Calmette's directes Gährverfahren.

Von Dupont.

Die bei diesem jüngst erwähnten Verfahren[11]) angewendete Hefenart ist Amylomyces Rouxii. (Bull. Ass. Chim. *1898*. 15, 677.) *λ*

Die chemisch-titrimetrische Ausmessung von Bottichen bei Ausbeutebestimmungen.

Von W. Windisch.

Um den Inhalt eines Gährbottichs bis zu einer bestimmten Marke, dem späteren Würzestand, zu bestimmen, wird entweder Wasser mittelst eines Gefässes von bekanntem Rauminhalt hineingemessen, oder der Bottich mit Wasser bis zu dieser Marke gefüllt und dann das Wasser durch einen Hahn in ein geaichtes Gefäss herausgemessen oder herausgewogen. Diese Art der Bestimmung ist zeitraubend, und es werden leicht durch Verzählen etc. Fehler gemacht. Verf. versuchte nun, die Vermessung auf chemisch-titrimetrischem Wege einfacher zu erreichen. Das Princip der Methode ist folgendes: Eine nicht zu geringe Menge Soda (ca. 30—50 kg), genau gewogen, wird in den Gährbottich gegeben, durch fortwährendes Aufziehen gelöst, die Lösung bis zur Marke aufgefüllt und dann noch gründlich gemischt. Von dieser Sodalösung, sowie von dem zur Auflösung verwendeten Wasser wird durch Titration eine Kohlensäure-Bestimmung gemacht; desgleichen von der zur Verwendung gekommenen ursprünglichen Soda. Aus den erhaltenen Zahlen wird die Menge der Gesammtflüssigkeit berechnet. Nach Mittheilungen des Verf. soll diese Methode gute Ergebnisse liefern und genauer und dabei bequemer und rascher durchzuführen sein, als das langwierige nasse Vermessen. (Wochenschr. Brauerei *1897*. 14, 681.) *ρ*

Diffuseur-Entleerung nach Pfeiffer.

Die (centrale, untere) Entleerung erfolgt mittelst auf $1^1/_2$ at comprimirter Luft, die von unten in den Diffuseur eintritt, beim Aufsteigen Schnitte und Wasser gut durch einander mischt und schliesslich (von oben aus) dieses Gemenge durch ein Rohr in kürzester Zeit und auf beliebige Höhe hinausdrückt. Man kann so die Schnitzelpressen in beliebiger Entfernung von der Diffusion aufstellen und auch das Druckwasser leicht wieder benutzen. (Centralbl. Zuckerind. *1898*. 6. 265.) *λ*

Aehnliche Vorrichtungen waren in Oesterreich schon vor 20 Jahren in Gebrauch.

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

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