

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 27. Januar 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 8.)

No. 2. Jahrgang XXIV.

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 das Moleculargewicht einiger Elemente.

Von G. Oddo und E. Serra.

Die nach Beckmann's Methode ausgeführten Versuche betreffen Jod und Schwefel. Für das erste Element in Schwefelkohlenstoff-, Alkohol- oder Benzollösung wurde ein aus 2 Atomen, in Tetrachlormethanolösung aber ein aus 3 Atomen bestehendes Molecül berechnet. Für Schwefel in Tetrachlormethanolösung ergab sich ein Molecül aus 8 Atomen bei bis auf 3 Proc. ansteigenden Concentrationen. (Gazz. chim. ital. 1899. 29. 2. Vol., 343.)

Der Einfluss des Ausglühens

auf die magnetischen Eigenschaften von Flusseisenblechen.

Von Hans Kamps.

Die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und den magnetischen Eigenschaften des Eisens sind noch wenig aufgeklärt, namentlich hat eine Gesetzmässigkeit zwischen Zusammensetzung und Hysteresisverlust, welche sicher besteht, noch nicht gefunden werden können. Das Ausglühen, welches die Wirkung jeder vorangegangenen Bearbeitung aufhebt, ist jedenfalls der wichtigste Process; es ist bisher zwar bekannt, aber unerklärt, warum das Ausglühen einmal die Qualität einer Eisenprobe verbessert, ein anderes Mal verschlechtert. Hierauf bezügliche Untersuchungen müssten die Höhe der Temperatur, die Dauer der Glühung und die Geschwindigkeit des Anwärmens und Ausglühens berücksichtigen. Versuche des Verf. in der Praxis über die Glühdauer ergaben negative Resultate, da innerhalb der untersuchten Grenzen ein Einfluss nicht nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich hierbei nur, dass die Maximal-Induction wenig verändert wird, die Remanenz dagegen grössere Unterschiede gegen vorher aufweist, ferner dass durch das Glühen einer Eisenprobe nur ein ganz bestimmter, für die Probe charakteristischer Grad magnetischer Güte ertheilt werden kann. Zu beantworten bleiben deshalb die Fragen: warum die Glühung den magnetischen Charakter ändert, warum diese Veränderung einmal eine Verbesserung, das andere Mal eine Verschlechterung bedingt, und warum dieselbe Glühung auf verschiedene Proben verschieden einwirkt. Diese Fragen versucht Verf. im Anschluss an die neueren Untersuchungen über das Wesen der Stahlhärtung und das Kleingefüge des Eisens zu lösen. Die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften bei dem Glühen stehen in Zusammenhang mit den inneren Veränderungen des Bleches, nämlich Aenderungen der Kohlenstoffform und Eisenform, sowie der Korngrösse. Da mechanische Weichheit und magnetische Güte erfahrungsmässig zusammenfällt, so ist die Härtungskohle, auch wenn im Dynamoblech nur geringe Mengen vorhanden sind, offenbar von Einfluss. Die Vergrösserung des Hysteresisverlustes durch mechanische Bearbeitung in der Kälte lässt sich nur durch eine Umwandlung der Eisenform erklären. Auf der Basis der Allotropie des Eisens wird eine Erklärung für die Ermüdungserscheinung, das „Altern“ der Dynamobleche aufgebaut. Für die Deutung der Frage, warum die eine Glühung verbessernd, die andere verschlechternd wirkt, ergibt sich, dass lediglich die Dauer der Abkühlung die magnetischen Aenderungen bewirkt, während es gleichgültig ist, in welcher Zeit das Blech die Maximaltemperatur annimmt. Hinsichtlich des Einflusses der chemischen Zusammensetzung wirken nach Ansicht des Verf. Eisen und Kohlenstoff in den verschiedenen Formen direct ein, andere Elemente nur secundär auf das Gefüge oder auf den Gehalt von Harteisen und Härtungskohle. So verbessern Silicium und Aluminium die Permeabilität; umgekehrt wirken Phosphor und Mangan. Abscheidung von Carbidkohle erschweren Chrom, Wolfram, Titan, Molybdän; Kupfer, Schwefel, Phosphor befördern sie. Das Altern erklärt Verf. dadurch, dass bei niedriger Temperatur Weich-eisen in Hart-eisen übergehe, bei höherer Temperatur Hart-eisen in Weich-eisen zurückverwandelt werde. (Stahl u. Eisen 1899. 19, 1120, 1154.)

Ueber die Vorgänge bei Explosionen in der Luft. (Glückauf 1899. 35, 1051.)

2. Anorganische Chemie.

Einwirkung

des Schwefelchlorürs auf Arsen-, Antimon- und Wismuthtrioxyd.

Von G. Oddo und E. Serra.

Beim Erwärmen einer Mischung aus 2 Mol. Arsen-trioxyd und 6 Mol. Schwefelmonochlorid in einem Kolben am Rückflusskühler vollzieht sich quantitativ folgende Reaction: $2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 = 4\text{AsCl}_3 + 3\text{SO}_2 + 9\text{S}$. Nach einer Stunde hört die Entwicklung des Schwefeldioxyds auf, und die abfliessende Flüssigkeit wird farblos. Der zuerst in Lösung befindliche Schwefel krystallisiert während des Erkaltens. Die oben stehende aus Arsen-trichlorid bestehende Flüssigkeit destillirt bei 132° . Mit Antimon- wie mit Wismuthtrioxyd ist die Reaction die gleiche. (Gazz. chim. ital. 1899. 29. 2. Vol., 355.)

Ueber das Wismuthoxydul und das Wismuthsulfür.

Von R. Schneider.

Zur Darstellung des Wismuthoxyduls giebt Verf. folgende einfache und einwandfreie Vorschrift: Man giesst die Auflösung von 3 Th. Wismuthoxyd in der eben nöthigen Menge reiner Salpetersäure langsam und unter stetem Umrühren in verdünnte Kalilösung, welche letztere auch nach beendigter Fällung im Ueberschuss bleiben muss, und wäscht den Niederschlag von Wismuthhydroxyd durch Decantiren möglichst vollständig aus. Darauf überträgt man denselben mit luftfreiem Wasser, worin 2 Proc. Aetzkali gelöst sind, in eine hinreichend geräumige, dicht verschliessbare Flasche, so dass diese etwa zur Hälfte angefüllt ist. Während man nun durch starkes kreisförmiges Bewegen der Flasche (am besten auf einer unter 10° geneigten Platte) das Wismuthhydroxyd in der Flüssigkeit dauernd gleichmässig suspendirt erhält, lässt man die klare alkalische Lösung von 1,45 Th. frisch bereiteten Zinnchlorürs ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) langsam und in ganz dünnem Strahl (am besten aus einer Glashahnbürette) vermittelst eines Trichters mit weiter Oeffnung dem Flascheninhalte zufließen. Die Flasche ist hierauf schnell mit luftfreiem Wasser ganz anzufüllen, dicht zu verschliessen und der Inhalt zur Beschleunigung der Reaction häufiger stark umzuschütteln. Während des Zuflusses der Zinnlösung färbt sich das Wismuthhydroxyd anfangs bräunlich, schnell dunkelbraun, und es ist am Ende der Reaction in ein vollkommen gleichmässiges, fast rein schwarzes, lockeres Pulver verwandelt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SnO} = 2\text{BiO} + \text{SnO}_2$. — An die Beschreibung der Darstellung des Wismuthoxyduls schliesst sich eine Rechtfertigung des Verf. gegen die Kritik von Vanino und Treubert¹⁾. Was die Darstellung des Wismuthsulfürs anbelangt, so theilt Verf. darüber Folgendes mit: Es hat sich nämlich gezeigt, dass Wismuthoxydul durch geeignete Behandlung mit Schwefelwasserstoff ohne Schwierigkeit, und zwar nach dem Schema: $\text{BiO} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{BiS}$ in Wismuthsulfür übergeführt werden kann. Dies geschieht am besten durch mässiges Erhitzen des unter Kohlen-säure getrockneten Oxyduls in einem Strome von luftfreiem, trockenem Schwefelwasserstoffgas, solange noch Wasserbildung beobachtet wird. (Journ. prakt. Chem. 1899. 60, 524.)

Die Natur des

Farbenumschlages von Violett nach Grün in Chromsalzlösungen.

Von W. R. Whitney.

In Bezug auf die Arbeit über das gleiche Thema von Venable und Miller²⁾, welche ihre Schlussfolgerungen nicht genügend durch Versuche gestützt zu haben scheinen, und da Verf. die gegebenen Feststellungen als irreführend ansieht, hat er das von vielen Autoren beschriebene Vorhandensein freier Schwefelsäure in den grünen Chromsalzlösungen folgendermassen nachgewiesen: Um die freie Säure aus der grünen Lösung der Chromverbindung abzuscheiden, in welcher man mit Alkali wegen der fortschreitenden Zersetzung der Chromverbindung nicht titriren kann, wurde ein elektrischer Strom durch die Lösung geleitet. Um Schütteln und Convectionströme in der Lösung zu vermeiden, wurde der Kunstgriff angewendet, die Lösung nach den Angaben von Arrhenius, Oliver Lodge und Whetham zu gelatiniren.

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 1072.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 194.

mit 2, 4, 6 und 8 Tropfen der 10-fach verdünnten Chlorkalklösung aus und schüttelt nach Zusatz von Chloroform kräftig durch. Würde jetzt bei der Probe mit 4 Tropfen das Chloroform farblos bleiben, so wird noch ein Versuch mit 6 Tropfen der stärkeren und 3 Tropfen der verdünnten Chlorkalklösung gemacht. Bleibt das Chloroform noch gefärbt, so waren zur Bindung des Jodes 6,35 Tropfen der conc. Chlorkalklösung, ist es noch farblos, so wären nur 6,25 Tropfen erforderlich gewesen. Wird bei der ersten Probenreihe mit 6 Tropfen der conc. Lösung das Chloroform farblos, so war übertitrirt, und man muss in diesem Falle einen neuen Versuch mit 5 Tropfen der conc. Chlorkalklösung und wechselnden Mengen der verdünnten Lösung ausführen. Aus dem beschriebenen Versuche, bei welchem zur Bindung des Jodes 6,25 Tropfen der conc. Chlorkalklösung verbraucht wurden, berechnet sich der Gehalt der Chlorkalklösung sehr leicht durch Division von 8,554:6,25 g, denn von einer 1-proc. Lösung wären 8,554 Tropfen verbraucht worden. Umgekehrt lässt sich mit dieser Methode der Gehalt einer Jodkaliumlösung an Jod bestimmen, wenn der Titer der Chlorkalklösung bekannt ist. (Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 711.) *st*

Ueber die Anwendung des Wasserstoffsperoxydes in der quantitativen Analyse.

Von C. Friedheim und E. Brühl.

Die Verf. haben die von Jannasch empfohlene quantitative Bestimmung bzw. Trennung verschiedener Metalloxyde mittels Wasserstoffsperoxyd nachgeprüft und sind hierbei zu folgenden Resultaten gelangt. Die Fällung des Mangans durch Wasserstoffsperoxyd aus Ammonsalze enthaltenden Lösungen wird mit steigendem Ammongehalt unvollständiger. Der hierbei entstehende Niederschlag hat nicht die von Carnot mitgetheilte Formel Mn_2O_{11} , sondern mit steigendem Ammongehalt nähert sich die Zusammensetzung des Niederschlages der Formel MnO_2 . Wasserstoffsperoxyd kann somit nicht unter jeder Bedingung als ein zuverlässiges Trennungsmittel für Mangan gelten. Die Trennung von Mangan und Kupfer durch Wasserstoffsperoxyd ist ebenfalls nicht einwandfrei; denn einerseits reißt das Mangan beträchtliche Mengen Kupfer mit nieder, andererseits bleibt eine nicht zu vernachlässigende Menge Mangan in Lösung. Bezüglich der Trennung von Mangan und Zink zeigte es sich, dass zwar Mangan bei Gegenwart einer bestimmten Menge Zink durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd vollständig ausgefällt wird, dass jedoch der Manganniederschlag stets Zink enthält. Ganz bedeutende Abweichungen von den angewandten Mengen wurden bei der Trennung von Mangan und Nickel beobachtet; nicht nur sämtliche Manganniederschläge waren nickelhaltig, sondern es blieben auch bei manganreicheren Lösungen bis 50 Proc. des angewandten Mangans in Lösung. Aus den Versuchen der Verf. über die quantitative Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd ist Folgendes hervorzuheben: Chrom und Mangan können durch Wasserstoffsperoxyd nicht getrennt werden. Denn das erhaltene Manganoxyduloxyd enthielt ca. 20 Proc. Chromoxyd, andererseits bestand das gewogene Chromoxyd zu ca. $\frac{1}{3}$ aus Manganoxyduloxyd. Auch die Trennung von Chrom und Eisen in oben genannter Weise ist keine quantitative: In allen Fällen liess sich im Eisenoxyd Chrom nachweisen, während sämtliches Chromoxyd Spuren von Eisen enthielt. Zur quantitativen Trennung von Chrom und Aluminium ist alkalisches Wasserstoffsperoxyd ebenfalls nicht brauchbar, da das erhaltene Aluminiumoxyd ca. $\frac{1}{3}$ des gesammten Chromoxydes einschliesst, andererseits enthält das Chromoxyd beträchtliche Mengen Aluminiumoxyd. (Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 681.) *st*

Die elektrolytische Bestimmung von Mangan in Manganerz.

Von Arthur Hions.

Die Menge des Mangans muss bei der elektrolytischen Bestimmung sehr gering sein, um genaue Resultate zu erhalten; niemals verwende man mehr Erz, als dass man 0,03 g Metall ungefähr habe. Die stark salpetersaure Lösung bringt man in eine gewogene Platinschale und eine Spirale aus Platindraht mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung. Schale und Spirale werden mit einem Bunsen-Element verbunden. Die Schale steht auf dem Wasserbade. Sobald der Strom auftritt, wird erhitzt, die Temperatur werde möglichst bei 60° C. gehalten. Da während der Operation Ammoniak sich bildet, so sind ab und zu einige Tropfen Säure hinzu zu geben. Die Gesamtmenge Mangan ist in 12 Std. niedergeschlagen. Das MnO_2 wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Glühen in Mn_2O_4 verwandelt. (Chem. News 1900. 81, 15.) *7*

Phenylsenföl

als Reagens für den Nachweis der Alkohol-Hydroxylgruppe.

Von W. R. Orndorff und F. A. Richmond.

Phenylsenföl reagirt weniger gut als Phenylisocyanat. Mit einsäurigen Alkoholen der Paraffinreihe, mit primären, secundären und tertiären Alkoholen bildet Phenylsenföl wohl krystallisirte Thiourethane, aber es vereinigt sich nicht mit ungesättigten Alkoholen, mehrsäurigen Alkoholen, Phenolen oder Alkoholen der Benzolreihe zu ähnlichen Verbindungen. Phenylsenföl verbindet sich nicht mit Säuren der Paraffin- und Benzolreihe. Sein Gebrauch als Reagens zum Nachweis der Hydroxyl-

gruppe ist deshalb auf die einsäurigen Alkohole der Paraffinreihe beschränkt. (Amer. Chem. Journ. 1899. 22, 458.) *7*

Die Bestimmung der Bromabsorption von Oelen.

Von Parker C. McIlhenny.

Die Methode besteht darin, dass man zu einer abgewogenen Menge Fett oder Harz in einer verschlossenen Flasche titrirte Bromlösung in Kohlenstofftetrachlorid im Ueberschuss hinzufügt und nach der Reaction das überschüssige Brom durch Zusatz einer wässrigen Kaliumjodidlösung und durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt. Die als Bromwasserstoffsäure gefundenen Proc. Brom ergeben die „Bromsubstitutionszahl“, der absorbirte Gesamt-Proc. Gehalt Brom, weniger der doppelten Bromsubstitutionszahl ergibt die „Bromadditionszahl“. — Die Ueberlegenheit des Broms über das Jod als Reagens bei Fettanalysen ist während der letzten 3 Jahre durch viele Untersuchungen gezeigt worden. Die Reaction zwischen Brom und Oel geht augenblicklich vor sich, so weit das Brom addirt wird; zur Substitution ist eine längere Berührung des Broms mit dem Oele erforderlich. Folgende Vortheile bietet die Methode: 1. Die Bromlösung verändert sich nicht beim Aufbewahren und ist leicht darstellbar. 2. Die Methode erfordert nur die nöthige Zeit zum Wägen und Titriren, keine Zeit zur Darstellung der titrirten Lösung oder zum Warten auf die Vollendung der Reaction zwischen Brom und Oel. 3. Die Addition des Halogens wird getrennt von der Substitution bestimmt, und so gewinnt man Auskunft über die Additionsfähigkeit der betr. Substanz. 4. Das verwendete Lösungsmittel (Kohlenstofftetrachlorid) wird leicht wieder gewonnen, und Brom ist billig, so dass die ganze Methode billiger als die v. Hübl'sche ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1899. 21, 1084.) *7*

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber die Genauigkeit des Jörgensen'schen Verfahrens zur Bestimmung der Borsäure in Fleischconserven und über die Trennung von Borsäure und Borax.

Von A. Beythien und H. Hempel.

Die Verf. haben die Jörgensen'sche Methode zur quantitativen Borsäurebestimmung, nach welcher die unter Anwendung von Phenolphthalein zunächst mit Alkali neutralisirte wässrige Borsäurelösung nach Zusatz von Glycerin mit $\frac{1}{2}$ -Lauge titrirte wird, an Lösungen von reiner Borsäure und reinem Borax, sowie an Gemischen beider Körper nachgeprüft und beobachtet, dass man vollständig befriedigende Resultate erhält, wenn die verwendete Lauge auf Borsäurelösungen von bekanntem Gehalte eingestellt wird. Nicht zutreffend ist jedoch die Ansicht von Hönlund und Spitz, dass der Alkaliverbrauch genau der Bildung von Metaborat entspricht. Auch die von de Koningh vorgeschlagene Modification, zur ersten Neutralisation der Borsäurelösung Methylorange an Stelle von Phenolphthalein als Indicator zu verwenden, erscheint nicht zweckmässig, da hierdurch der Farbenumschlag nur undeutlicher wird. Bei der Bestimmung der Borsäure im Borax und in Mischungen dieses Borates und freier Borsäure wurden die Lösungen mit Soda versetzt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf 60° erwärmt, um die Kohlensäure zu verjagen, alsdann neutralisirt und nach Zusatz von Glycerin titrirte; andererseits dampfte man die Lösung der Borsäure und des Borates mit Natronlauge und Soda ein, glühte den Rückstand und führte die Bestimmung nach bekannter Weiterbehandlung durch. Hierbei zeigte es sich, dass weder bei gelindem Erhitzen der angesäuerten Borsäurelösung, noch beim Glühen des alkalischen Abdampfückstandes ein nennenswerther Verlust an Borsäure eintritt; denn der grösste beobachtete Verlust betrug 1,66 Proc. der angewandten Borsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure im Fleisch wird dieses mit Wasser übergossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Mischung mehrere Stunden erwärmt; alsdann filtrirt man die Lösung und behandelt das zurückbleibende Fleisch noch zwei Mal in dieser Weise. Die so erhaltene Borsäurelösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand verascht, hierauf mit Schwefelsäure aufgenommen und die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen verjagt. Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben. Die hierbei erhaltenen Resultate sind ebenfalls befriedigend, denn die grösste Differenz bei der Verwendung von nur 0,15 g Borsäure auf 50 g Fleisch betrug 5,06 Proc. der angewandten Borsäure. Das Ausziehen des Borsäure enthaltenden Fleisches kann man auch umgehen. In diesem Fall wird das Fleisch sorgfältig mit Natronlauge vermischt, darauf getrocknet und der zerriebene Rückstand allmählich in eine glühende Platinschale eingetragen. Die hierbei entstehende Kohle muss man wiederholt mit Wasser extrahiren und von Neuem glühen. Der Glührückstand wird schliesslich mit Schwefelsäure aufgenommen und in bekannter Weise weiterbehandelt. Die grösste bei dieser Arbeitsweise beobachtete Differenz betrug bis 5,4 Proc. der angewandten Borsäure. Hiernach ist die von Liebreich aufgestellte Behauptung, die zur Zeit üblichen Borsäurebestimmungen lieferten Differenzen bis zu 30 Proc., als widerlegt zu betrachten. Aus den Versuchen, welche die Verf. mit Borsäure enthaltendem amerikanischen Pökelrindfleisch durchführten, ergab sich, dass bei 12-stündigem Wässern des Fleisches nur sehr wenig Borsäure (ca. 4 Proc.) entfernt

wird, d. h. in das Wasser übergeht; beträchtlicher ist der Verlust des Fleisches an Borsäure beim Kochen; so enthielt die Bouillon von 175 g Pökelfleisch mit einem Borsäuregehalte von 1,17 Proc. = 0,29 Proc. Borsäure, während im Fleisch noch 0,93 Proc. Borsäure, also noch eine grosse Menge, gefunden wurden. Die Verf. empfehlen daher, beim Genusse von Borsäurehaltigem Fleische die beim Kochen erhaltene Brühe zu entfernen. Ueber die quantitative Trennung der Borsäure vom Borax sind die Versuche noch nicht abgeschlossen, jedoch scheint folgendes Verfahren zum Ziele zu führen: Die Lösung der Borsäure und des Borates wird mit Sand zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aceton extrahirt, welches nur die Borsäure löst. Ermittelt man in einem anderen Theile der wässerigen Lösung die Gesamtborsäure, in dem durch Aceton extrahirten Theile die freie Borsäure, so ergibt die Differenz beider Werthe den dem Borax entsprechenden Borsäuregehalt. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1899. 2, 842.)

Aus vorstehender Arbeit ist ersichtlich, welche beträchtliche Mengen Borsäure beim Genusse des amerikanischen Pökelfleisches und der Bouillon in den Körper gelangen; denn es ist jedenfalls sehr unwahrscheinlich, dass gerade die ärmere Bevölkerung, welche dieses Pökelfleisch am meisten kaufen wird, die beim Kochen des Fleisches entstehende Brühe einfach beseitigen wird. Wenn nun auch, wie Lieberich mittheilt, Borsäure und Borate nicht direct schädlich sind, so muss man doch gegen Fleisch mit solch hohem Borsäuregehalt Front machen. st

Notiz über

ein neues Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure im Essig.

Von Durieu.

Um die Essigsäure in gefärbtem Essig zu bestimmen, giebt Verf. folgende Methode an: Man bereite eine Natriumbicarbonatlösung (1:20) und eine 7-proc. Eisessig-Lösung. Ferner benutze man eine in $\frac{1}{10}$ cm eingetheilte Röhre, wie man sie zur Bestimmung des Harnstoffs nach Esbach verwendet, sowie eine Pipette zu 1 cm. Zunächst werden 6 ccm Alkalilösung und 6 ccm Alkohol von 95° über einander geschichtet, worauf man 1 ccm Essigsäurelösung zugiebt, so dass man 12 ccm Flüssigkeit erhält. Man verschliesst die Röhre mit dem Daumen und schüttelt. Nach vollendeter Reaction bringt man die Röhre in einen mit Wasser angefüllten Behälter, schüttelt wie bei einer Harnstoffbestimmung und liest die ccm ab, welche z. B. 19,5 betragen mögen. Nun führt man eine gleiche Operation mit dem zu untersuchenden Essig aus und erhält dabei z. B. 18,4 ccm. Durch einfache Rechnung erhält man den Gehalt an Essigsäure im Essig zu 59,70 g in 1 l. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 22.) 7

Chemische Studien über die Reifung von zwei Arten Backsteinkäse.

Von O. Laxa⁵⁾.

Aus den Untersuchungen des Verf., welche an zwei in Böhmen fabricirten Käsen, einem sog. Harrach- und Kanopistkäse, durchgeführt wurden, ist Folgendes hervorzuheben: Beim Reifen von Käse tritt zunächst ein Wasserverlust an der Oberfläche in Folge Verdunstung und zum geringen Theile dadurch ein, dass Wasser von der Oberfläche in das Innere des Käses eindringt. In Folge der Zersetzung des Milchzuckers und theilweise auch der Eiweissstoffe nimmt die Trockensubstanz ab. Der Milchzucker wird theils durch Bakterien, theils durch Saccharomyceten zersetzt, und man beobachtet gleichzeitig ein Anwachsen des Säuregehaltes. Sehr rasch sank der Milchzuckergehalt beim Harrachkäse, während die Zuckerzersetzung beim Kanopistkäse langsamer vor sich geht. Die Milchsäure wird durch Bakterien theils zerlegt, zum Theile in flüchtige Säuren umgesetzt. Beim Reifen von Käse tritt nur eine geringe Verminderung des Gesamtstickstoffs ein; aus dem Casein entstehen wasserlösliche Spaltungsproducte, darunter zum grössten Theile Caseoglutin neben geringeren Mengen Amidverbindungen und Spuren von Ammoniak. Der geringe Verlust an mineralischen Bestandtheilen, welche der Käse beim Reifen erleidet, ist auf das Abreiben der an der Oberfläche des Käses sich anhäufenden Salze zurückzuführen, und zwar beobachtet man beim Reifen eine Zunahme der kochsalzfreien Asche in der Rinde, welche sich nur durch eine Umsetzung des Chlornatriums in Natriumphosphat, Wanderung desselben an die Oberfläche und Umwandlung in Calciumphosphat erklären lässt; denn nach den Versuchen des Verf. wurden an der Oberfläche des Käses die grössten Mengen Kalk und Phosphorsäure in unlöslicher Form beobachtet, während das Innere des Käses den grössten Theil löslicher Phosphate enthielt. Was den Fettgehalt anbetrifft, so konnte ein Zuwachs bzw. eine Abnahme desselben beim Reifen des Käses nicht mit Sicherheit festgestellt werden; dagegen wurde beobachtet, dass die Säurezahl des Fettes an der Oberfläche in Folge eintretender Zersetzung ganz beträchtlich zunimmt, während bei dem Fette des inneren Theiles keine Veränderung in der Säurezahl wahrzunehmen war. Ferner werden bei reifen Käsen allgemein etwas niedrigere Meissl'sche und Köttstorfer'sche Zahlen beobachtet als bei frischer Waare. Zu bemerken ist noch, dass auch die vom Verf. bei den reifen wie frischen Käsen gefundenen Verseifungs- und Meissl'schen Zahlen unter den für Butterfett gefundenen Zahlen liegen, d. h. Verseifungszahlen von 213,5 bis 221, und Meissl'schen Zahlen von 22,5 bis 25,0. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel 1899. 2, 851.) st

⁵⁾ Vergl. hierzu die bakteriologischen Studien des Verf. über denselben Gegenstand in Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 365

Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl. Von H. Bremer. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 7.)

Ueber die Erkennung der in den Nahrungs- und Futtermitteln vorkommenden Spelzen. Von J. Formanek. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1899. 2, 833.)

6. Agricultur-Chemie.

Die Gersten des Jahres 1898.

Von D. Wiegmann.

Zur Untersuchung gelangten 54 Gersten bayerischer, württembergischer, badischer und österreichisch-ungarischer Abstammung. Die Gersten wiesen im Allgemeinen ein hohes Hektolitergewicht auf; die Mehlkörperbeschaffenheit genügte im Grossen und Ganzen, auch die Keimfähigkeit ergab befriedigende Resultate, ebenso der Stärkegehalt. Im Allgemeinen war die Ernte eine gute; die aus den Gersten erzielten Malze befriedigten und gaben in den meisten Fällen gute Ausbeuten und Biere. Die Durchschnittszahlen der 44 bayerischen Gersten waren:

	Hektolitergewicht	Keimfähigkeit	Wasser	Auf Trockensubstanz berechn.		Protein Proc.
				1000 Körnergewicht	Stärke Proc.	
Kleinste Zahlen	65,0	76,1	13,3	32,0	58,53	7,69
Grösste Zahlen	72,0	99,7	18,41	40,46	70,5	12,82
Mittelzahlen	68,3	94,4	15,24	35,37	64,85	10,02

(Bayer. Brauerjourn. 1899. 9, 599.) 9

Beobachtungen über Rübenbau.

Von Kiehl.

Verf. verweist darauf, wie wichtig es ist, den Feuchtigkeitsverhältnissen des Untergrundes grössere Aufmerksamkeit zu schenken, da nach seiner Erfahrung z. B. eine der wichtigsten Ursachen der Herz- und Trockenfäule in der gezwungenen Aufnahme zu concentrirter Nährstofflösungen liegt, und diese Krankheiten niemals an Stellen mit genügend durchfeuchtetem Untergrunde auftreten. — In einer weiteren Arbeit betont Kiehl auf Grund langjähriger Erfahrungen abermals, dass Kleearten die besten Vorfrüchte der Rüben sind, Schafdünger auf Erntemenge und Qualität der Rüben nicht ungünstig wirkt, und Chilisalpeter (als Kopfdüngung, in mässiger Menge und in 3 Gaben getheilt, nach dem ersten Sichtbarwerden der Rüben, dem ersten und dem zweiten Hacken) das Wachstum der Rüben fördert, ohne den Zuckergehalt zu beeinträchtigen. (Centralbl. Zuckerind. 1899. 8, 243, 260.) 2

Ueber Schosserüben.

Von Wendenburg.

Um widerstandsfähigen, ohne Stockung weiter wachsenden Samen zu züchten, muss die Zucht auf kaltem Boden geschehen, und es genügt nicht, nur den Samen auf solchem anbauen zu lassen, die Züchtung aber auf wärmerem Boden weiter zu führen. (Blätt. Rübenb. 1899. 6, 369.)

Rimpau, der das Schossen wesentlich auf Wachstums-Störungen durch die Witterungsverhältnisse zurückführt, schreibt dem Samen ebenfalls einen gewissen Einfluss zu, dessen genaue Feststellung aber bisher noch nicht gelang. 2

Willot's Nematoden-Vertilgungs-Verfahren.

Von Schreiber.

Verf. ist der Ansicht, dass Willot's Angaben bisher keinerlei Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptungen und die Wirksamkeit seines Verfahrens erbrachten und zum Theile ganz unwissenschaftlich sind. (Journ. fabr. sucre 1899. 40, 49.) 2

Achard als Rübensamenzüchter.

Von Briem.

Verf. weist aus Achard's Hauptwerk nach, dass ihm alle wesentlichen Grundsätze der Rübensamenzucht bekannt waren, und dass er auch ihnen entsprechend verfuhr. (Blätt. Rübenb. 1899. 6, 353.)

Den nämlichen Nachweis erbrachte Bittmann schon 1880 in der „Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie“⁶⁾. 2

Rübenbauversuche in England. Von Stein. Bestätigung der früheren günstigen Erfolge des Verf. (Int. Sug. Journ. 1899. 1, 618, 645.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber die ätherischen Geraniumöle.

Von Jeancard und Satie.

Die Verf. verfahren zur Bestimmung der freien Säure in den ätherischen Geraniumölen auf folgende Weise: Es werden 3 g Oel abgewogen und denselben 10 ccm Alkohol von 96°, sowie 10 ccm $\frac{N}{10}$ -Kalilauge zugefügt. Nach 2 Min. fällt man mit Wasser und titirt das überschüssige Kali mit Schwefelsäure (1:8). Die Anzahl mg des gebundenen Kali auf 1 g Oel ergibt den Verseifungscoefficienten „in der Kälte“. Man darf nicht länger als 2 Min. die Kalilauge mit dem Oel in Berührung lassen, weil sonst eine partielle Verseifung eintritt. Den gewöhnlichen Verseifungscoefficienten bezeichnen die Verf. als Verseifungscoefficient „in der Wärme“. Die Bestimmung des Coefficienten „in der Kälte“ gestattet den Nachweis, dass die ätherischen Oele des Geraniums sich

⁶⁾ Ztschr. Rübenzucker-Ind. 1880. 30, 327.

an der Luft oxydiren. In folgender Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften und der Estergehalt der ätherischen Geraniumöle angegeben:

Geraniumöl	aus	Spec. Gewicht bei 15°	Drehung bei 15° 1 = 100 mm	Verselfungscoeffizient		Ester Proc.	Alkohol Proc.
				In der Wärme	In der Kälte		
	Cannes	0.8972	-9.40	54.60	26.60	9.80	61.31
	Spanien	0.9073	-7.30	65.80	43.40	7.84	66.23
	Corsica	0.9012	-8.00	60.20	40.13	7.00	68.55
	Afrika	0.9006	-8.06	65.80	42.93	8.08	63.19
	Bourbon	0.8905	-8.20	74.00	56.00	6.65	71.28
	Indien	0.8960	-0.48	43.00	9.60	11.30	84.62

Die Ester sind auf die Formel $C_{12}H_{20}O_2$, die Alkohole auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet. (Bull. Soc. Chim. 1900. 3. Sér. 23, 37.)

Ueber flüssiges dialysirtes Eisenoxyd. Von W. Wobbe. (Pharm. Central-H. 1899. 40, 793.)

Mel escharoticum oder ägyptische Salbe. Von P. Carles. (Bull. commercial 1899. 27, 562.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Einige Beobachtungen üb. die Lebensdauer getrockneter Hefe. IV. Von H. Will.

Eine wiederholte Prüfung im Jahre 1899 nach Verlauf von 13 Jahren 2 Monaten liess erkennen, dass auch jetzt nicht alle Hefezellen in den Holzkohleconserven abgestorben waren. Holzkohleconserven No. 9 enthielt nur mehr Culturhefe, während wilde Hefen, die sich im Jahre 1898 noch in lebens- und entwicklungsfähigem Zustande vorfanden, abgestorben waren. In Conserve No. 10 waren neben wilder Hefe nur Spuren von Culturhefen nachzuweisen. Die Hefeconservierung mittels Holzkohle zum Transport in überseeische Länder scheint in den letzten Jahren öfter in Anwendung gebracht worden zu sein, und zwar selbst unter den schwierigsten Verhältnissen mit sehr günstigem Erfolge. Es empfiehlt sich, als Hauptzusatz Holzstoff zu wählen, während pulverisirte Holzkohle nur in verhältnissmässig geringer Menge beigemischt wird. (Ztschr. ges. Brauw. 1900. 23, 11.)

Ueber die chemische Natur der Enzyme.

Von Oscar Loew.

Ueber die chemische Natur der Enzyme haben bisher 3 Fragen vor Allem interessirt, nämlich: 1. Sind die Enzyme Proteine oder nicht? 2. Wie ist es zu erklären, dass eine kleine Menge eines gewissen Enzyms im Stande ist, verhältnissmässig sehr grosse Mengen einer anderen Verbindung umzuwandeln? 3. Welche Ursache giebt es für ihre ganz spezifische Wirkung, und welcher Grund besteht dafür, dass sie nur eine bestimmte Verbindung und keine andere, selbst keine eng verwandte, angreifen? Hierauf sind von verschiedenen Autoren mannigfache Antworten ergangen. Verf. hat 1882 die Ansicht ausgesprochen, dass Enzyme sich wie Proteinkörper des „lebenden“ Protoplasmas verhalten, welches durch das Vorhandensein chemisch labiler Atomgruppen ausgezeichnet ist, und Verf. sagte damals: „es scheint, als ob ein Theil der activen Kräfte des Protoplasmas in den Enzymen enthalten sein muss.“ Später nannte man die Enzyme „Protoplasmasplitter“, und seitdem ist dieser Ausdruck vielfach von denjenigen verbreitet worden, welche nicht begreifen und zugeben, dass das beiden gemeinsame Princip in chemischer Labilität besteht. Verf. hat neuerdings zwischen kinetisch-labilen und potentiell-labilen Verbindungen einen Unterschied gemacht. Eine kinetisch-labile Verbindung ist durch ihre leichte Umwandlung in eine stabile, isomere oder polymere Modification oder Verbindung charakterisirt, sowie durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit mit anderen Verbindungen, besonders mit solchen, welche ebenfalls labile Eigenschaften besitzen, wodurch weniger unbeständige Producte entstehen. — Potentiell-labile Verbindungen verhalten sich verschieden; sie sind besonders zu plötzlicher, weitgehender Zersetzung oder Explosion geneigt. Beispiele für die erste Art sind Aldehyde, Amidoaldehyde, Amidoketone, für die zweite Art die Diazoverbindungen und die Nitrate mehrwerthiger Alkohole, wie z. B. Nitroglycerin. — Hitze wird leicht in chemische Energie durch labile Atomgruppen umgewandelt. Wie Verf. zuerst auseinandergesetzt hat, verwandeln Wärme in chemische Energie die Proteine des lebenden Protoplasmas, und ebenso die Enzyme, letztere jedoch in geringerem Maasse. Die organisirten Proteine der lebenden Substanz bringen ihre eigene Wärme durch Athmung hervor, während die Enzyme bei gewöhnlicher Temperatur die in der Luft aufgespeicherte freie Wärmeenergie ausnutzen, oder bei höherer Temperatur andere Wärmequellen. Verf. giebt einen Ueberblick über die allgemeinen chemischen Eigenschaften der Enzyme, besonders über ihr Verhalten gegen verschiedene Temperaturen und chemische Reagentien. Das Vorhandensein labiler Amidogruppen in den Enzymen ist nach des Verf. Ansicht als höchst wahrscheinlich anzunehmen. Aus den Spaltungsproducten, welche durch Kochen mit Säuren oder Alkalien erhalten werden, oder aus Elementaranalysen kann nur die Zusammensetzung der „getödteten“ Enzyme hergeleitet werden, während sich dabei über die Natur der labilen activen Gruppen in den ursprünglichen Enzymen kein Aufschluss ergibt. Sobald wir den engen Zusammenhang zwischen Labilität und Activität verstehen, und dass Enzyme fähig zur Umsetzung von

Wärmeenergie in chemische Energie sind, dann können wir auch mittels des Helmholtz'schen Principes von der Intensität der Energie verstehen, dass ihre chemische Energie auf andere Verbindungen übertragen werden kann. Und wenn diese anderen Verbindungen so beschaffen sind, dass ihre Atome leicht beweglich sind, so ist es weiter verständlich, dass durch Verlust gewisser Affinitäten eine andere Atomgruppierung eintreten kann, wodurch dann ein Molecul eines Enzymes unzählige Molecüle einer anderen Verbindung nach und nach verändern kann (Depolymerisation wie bei der Bildung von Dextrin aus Stärke, hydrolytische Einwirkung bei der Umwandlung von Maltose in Glukose, Spaltung mit Atomwanderung bei der Entstehung von Amidosäuren und -Basen aus Protein durch Trypsin). Was die spezifische Einwirkung eines Enzymes auf eine bestimmte Verbindung anbelangt, so muss die Configuration der Molecüle in Betracht gezogen werden: je enger die Berührung, desto vollständiger ist die Energie-Uebertragung möglich. (Science 1899. 10, 955.)

Bildung von Aethylalkohol bei der Fäulniss der kohlenhydratfreien Proteinstoffe.

Von D. Vitali.

Schon seit 1866 konnte der Verf. aus gefaultem Eiweiss kleine Mengen Alkohol abscheiden. Da einige Versuche Berthelot's schon erwiesen hatten, dass Mischungen von Proteinsubstanzen mit Rohrzucker oder Glykose, sich selbst überlassen, auch ohne Hinzutritt von Hefezellen, Alkohol erzeugen können, so schrieb Verf. das Erscheinen des Alkohols bei der Fäulniss der Eier der in denselben schon von Lehmann u. A. erkannten Anwesenheit kleiner Mengen Glykose zu. Um nun festzustellen, ob auch Proteinstoffe ohne Anwesenheit von Kohlenhydraten bei ihrer Fäulniss ebenfalls Alkohol erzeugen können, stellte Verf. neue Versuche mit Pferdefleisch an. Dasselbe, zuerst in geeigneter Weise von Fett befreit, wurde während 24 Stunden mit kaltem Wasser macerirt, dann mehrmals mit reinem und auch mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser gekocht, bis die Brühe, auf ein kleines Volumen concentrirt, Fehling'sche Kupferlösung nicht mehr reducirte. Das so behandelte Fleisch wurde in einem Kolben mit Wasser gemischt und vom Juli bis November bei einer zwischen 28 und 32° schwankenden Temperatur sich selbst überlassen. Aus dem verfaulten Inhalt wurde nun beinahe die Hälfte des flüssigen Theils abdestillirt, das Destillat mit Schwefelsäure angesäuert, um basische Substanzen zu binden, und einer Destillation unterworfen; das neue Destillat wurde noch zwei Mal über Kalk destillirt. Das End-Destillat (2 ccm) wurde auf Grund aller seiner Eigenschaften als Aethylalkohol erkannt. Es wird dadurch erwiesen, dass auch reine Proteinstoffe bei der Fäulniss eine kleine Menge Alkohol erzeugen. Man könnte annehmen, dass dieser Alkohol aus Glukoproteinen herstamme; da aber mehrere Chemiker (Pavy, Blumenthal u. A.) auch aus einfachen Proteinstoffen durch Hydrolyse Kohlenhydrate erhielten, so hat nach dem Verf. die Unterscheidung zwischen Glukoproteinen und Proteinen kaum einen Werth. — Da bei der Fäulniss der Proteinstoffe eine erste saure und eine zweite alkalische Periode zu unterscheiden ist, hat der Verf. durch andere Versuche erkannt, dass die Bildung des Alkohols der zweiten Periode angehört. (Boll. chim. farmac. 1899. 38, 729.)

Beiträge zur Chemie der Ovarialmucoside.

Von J. B. Leathes.

Wird Paramucin durch Pepsin-Salzsäure verdaut, so wird es löslich und reducirt Fehling'sche Lösung erst nach vorangehendem Kochen mit Säuren, verhält sich also dann wie Pseudomucin. Die Substanz, welche den reducirenden Körper liefert, kann durch Kupferacetat und Alkali gefällt und durch geeignete Behandlung völlig vom Biuret befreit werden. Eine reine Substanz wird aber auf diesem Wege nicht erhalten. Es zeigte sich, dass die Präparate nach 10–30 Min. langem Kochen mit Kali schwache, aber deutliche Biuretreaction und zugleich leichte Kupferreduction zeigen. Durch kurzes Kochen mit 5–6 Proc. Salzsäure gelang die Trennung in einen reducirenden, keine Biuretreaction gebenden, stickstoffhaltigen Körper, der in Alkohol-Aether löslich ist, und einen darin unlöslichen, die Biuretreaction gebenden. Ersterer wird Paramucosin genannt, hat nach den Analysen mehrerer in etwas verschiedener Weise hergestellter Kupferverbindungen die Formel $C_{12}H_{23}NO_{10}$, ist wohl ein Dihexosamin, vielleicht reducirtes Chondrosin. Bei weiterer Spaltung liefert es ein Osamin, das sicher kein Glykosamin ist. Der mit dem Paramucosin in wechselnden Verhältnissen verbundene, die Biuretreaction gebende Körper ist eine Base, sicher kein Eiweiss, verhält sich also dem Protamin ähnlich. Weder die Base selbst, noch die Benzoylverbindung, das Platin- oder das Goldsalz, konnten krystallinisch erhalten werden; die Analysen des Platinsalzes und die darauthin aufgestellte Formel $C_{29}H_{56}N_{10}O_8PtCl_4$ sind daher unsicher. (Arch. exper. Pathol. 1899. 43, 245.)

Ueber die Bedeutung der Glykuronsäure für die Phenylhydrazinprobe im Harn.

Von Paul Mayer.

Freie Glykuronsäure ist im Harn nicht vorhanden, und gepaarte Glykuronsäuren reagiren nicht mit Phenylhydrazin; es ist aber die Möglichkeit in's Auge zu fassen, dass solche schon beim Erwärmen in essigsaurer Lösung gespalten werden, und dass die dann frei werdende

Glykuronsäure eine mit Glukosazon zu verwechselnde Verbindung liefert. Eine so leicht spaltbare gepaarte Säure fand sich in der That in der Mentholglykuronsäure, welche nach Darreichung von Menthol im Harn auftritt. (Berlin. klin. Wochenschr. 1900. 37, 5.) *sp*

Ueber das Vorkommen der Milchsäure im thierischen Organismus mit Berücksichtigung der Arsenvergiftung.

Von Kurata Morishima.

Die Milchsäure wurde bei den vorliegenden Untersuchungen stets, wie üblich, in Form des Zinksalzes isolirt. Prüfung der Krystalle auf optische Activität und Krystallwassergehalt führte zur Entscheidung, welche Modification der Säure vorlag. Es ergab sich Fleischmilchsäure als constanter Bestandtheil der frischen normalen Leber, Nieren, Magendarmwand und des Blutes. In der Leber nimmt die Milchsäure nach dem Tode, wahrscheinlich auf Kosten des Glykogens, zu, die hierbei gebildete Säure ist aber, wenigstens in der Hauptmenge, Gährungsmilchsäure. Dagegen findet bei Arsenvergiftung noch während des Lebens ein Zuwachs statt, hier aber wieder von Fleischmilchsäure und wahrscheinlich ohne Zusammenhang mit dem Glykogenverlust. Als Versuchsthiere dienten Kaninchen, Katzen, Hunde. (Arch. experiment. Pathol. 1899. 43, 217.) *sp*

Bemerkungen zu einigen Versuchen über die Wirkungsweise antipyretischer Medicamente.

Von L. Krehl.

Um das Verständniss für die Wirkungsweise der Antipyretica zu erweitern und damit vielleicht auch die verwickelten Prozesse des fieberhaften Vorganges selbst möglicherweise etwas aufzuklären, hat Verf. eine Anzahl Untersuchungen in Angriff nehmen lassen, welche den menschlichen Organismus in gesundem und krankem Zustande unter gleichzeitiger Heranziehung von Thierversuchen berücksichtigen sollen. Hier wird über die ersten dieser Versuche berichtet. K. Liepelt hat den Einfluss von Antipyrin und Chinin auf den Gaswechsel des gesunden Menschen geprüft. Chinin erwies sich, in hinreichender Uebereinstimmung mit bereits vorliegenden Versuchen, in Dosen, welche bei vielen Fiebernden die Temperatur herabzusetzen vermögen, ohne Einfluss auf die Eigenwärme wie auf die Oxydation, während bei Antipyrin eine sehr geringe Herabsetzung constatirt wurde. Stühlinger berichtet über den Einfluss einiger antipyretischer Mittel auf den Wärmehaushalt gesunder und kranker Thiere, wobei ebenfalls vorwiegend Antipyrin und Chinin verwendet wurden. Als Versuchsthiere dienten Kaninchen und Meerschweinchen. Es zeigte sich, dass bei letzteren leichter Temperaturverminderungen, bei ersteren leichter Erregungszustände erzeugt werden, ferner dass kranke Thiere der erstgenannten Wirkung leichter zugänglich sind. Im Uebrigen traten deutlich individuelle Verschiedenheiten hervor. (Arch. experiment. Pathol. 1899. 43, 149, 151, 166.) *sp*

Beiträge zur pharmakologischen Wirkung von Abführmitteln der Aloëderivatgruppe.

Von John E. Esslemont.

Die Versuche wurden an einem Hunde mit Darmfistel ausgeführt, indem die Geschwindigkeit der Peristaltik in dieser vor und nach Einführung der Mittel mit Hilfe einer beweglichen Sonde gemessen wurde. Die Mittel wurden per os und auch direct in die Fistel gegeben. Es zeigte sich, dass Barbaloin, Aloë-Emodin, Alochrysin, Alonigrin und Chrysothansäure, in welchen die Existenz eines Anthracenkerns anzunehmen ist, deutlich purgirend wirken, während Nataloin, das diesen Kern nicht enthält, beim Menschen gar nicht und auch beim Hunde nur schwach wirkt. Während die meisten jener Körper, direct auf die Darmschleimhaut wirkend, selbst die Peristaltik anregen, muss Barbaloin wahrscheinlich zuvor in Aloë-Emodin und andere Körper gespalten werden. (Arch. experiment. Pathol. 1899. 43, 274.) *sp*

Ueber die arzneiliche Anwendung der Pepsin-Salzsäure. Von G. Linossier. (Bull. gén. de Thérap. 1899. 138, 882.)

Ueber die Anwendung der Verdauungsfermente, besonders des Pepsins, bei der Behandlung der Magenkrankheiten. Von Albert Robin. (Bull. gén. de Thérap. 1899. 138, 893.)

Ueber die Wirkung des Nebennierenextractes auf Herz und Gefässe. Von R. Gottlieb. (Arch. experiment. Pathol. 1899. 43, 286.)

Einige Bemerkungen über den therapeutischen und diagnostischen Werth des Alt-Tuberkulins. Von A. Neisser. (Therapie der Gegenw. 1900. 2, 22.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Stellung der Pilze im Pflanzensystem, welche durch die Arbeiten über die Nitrificationsorganismen angezeigt wird.

Von H. L. Bolley.

Die Betrachtung, dass Pflanzen, welche auf völlig mineralischem Boden und bei Ausschluss des Sonnenlichtes zu gedeihen vermögen, eine andere Stelle im System einnehmen müssten, als die den Pilzen

bisher zugewiesene, führt Verf. zur Aufwerfung der Frage, ob die diesbezüglichen Angaben von Winogradsky u. A. ganz correct sind. Die Art der Bereitung des Kieselsäurenährbodens für Isolirung der Salpeterbildner scheint geeignet, eine ausreichende Menge organischer Substanz in denselben einzuführen. (Centralbl. Bakteriol. 1899. [II] 5, 857.) *sp*

Beitrag zur Kenntniss des Bacterium coli. — Biologie, Agglutination, Infection.

Von A. Radziewsky.

In dieser vorläufigen Mittheilung werden ohne experimentelle Belege die Ergebnisse der Untersuchung von ca. 70 Coli-Exemplaren mitgetheilt. Sämmtliche, bis auf 5, gaben im Gelatinestich vollkommen typisches Wachstum, die abweichenden 5 wuchsen bald typisch, bald in runden, tröpfchenförmigen Colonien. Auf Agar wichen nur 3 vom Typus ab, 2 davon, aus Cystitis-Fällen stammend, liessen sich nur bei häufiger Ueberimpfung erhalten; diese wuchsen auch nur sehr spärlich in Peptonbouillon. In einem Nährsubstrat aus Asparagin, Mannit und Salzen wuchsen alle bis auf 2, wiederum aus Cystitis-Fällen stammende Exemplare sehr üppig. Alle, mit Ausnahme eines Exemplars, waren Indolbildner, aber in verschiedener Intensität. $\frac{4}{7}$ waren in verschiedenem Grade beweglich. 23 Exemplare erzeugten in Peptonwasser mit Milchsäure kein Gas, alle in diesem Substrate Säure. Die Virulenz schwankte in weiten Grenzen. Die Immunsere, welche von Kaninchen und Hunden nach wiederholter Einverleibung abgetödteter Culturen gewonnen wurden, agglutinirten die homologen Mikroben in Verdünnung 1:1000 und mehr, zeigten diese Wirkung bald beinahe specifisch nur für die homologe Art, bald für eine bedeutende Zahl von Varietäten. Dabei kann sich schon eine Art, deren Virulenz durch wiederholte Thierpassagen erhöht wurde, von der Stammart unterscheiden; es können sich aus demselben Darm stammende Coli-Bacillen ebenfalls unterscheiden. Sera, durch anscheinend nichts Gemeinsames besitzende Mikroben erzeugt, können eine dritte Art in gleichem Maasse agglutiniren, während andererseits von Varietäten, die sich in ihren biochemischen Eigenschaften nahestehen, die einen durch ein und dasselbe Immunsereum agglutinirt werden, die anderen nicht. Die Beobachtungen bei der Agglutination stehen mit der Paltauf-Kraus'schen Theorie im Widerspruch. Bei tödtlicher Infection kommen zwei entgegengesetzte Prozesse in Betracht, die Vermehrung der Mikroben einerseits, die Degeneration und Auflösung derselben andererseits. Letztere steht bei der natürlichen wie auch bei der passiven Immunität im Vordergrund. Man kann bei beiden auch innerhalb der Leukocyten Mikroben finden. Dieselben sind aber in der Mehrzahl bereits deformirt und überhaupt an Zahl unbedeutend gegenüber denjenigen, die sich ausserhalb der Zellen auflösen. (Centralbl. Bakteriol. 1899. 26, 753.) *sp*

Vergleichende Untersuchungen über colähnliche Bakterienarten. Von M. Deeleman. (Centralbl. Bakteriol. 1899. 26, 501, 541, 819.)

Ueber das Reductionsvermögen der Bakterien. Von Friedrich Müller. (Centralbl. Bakteriol. 1899. 26, 801.)

Versuch einer Eintheilung der Milchsäurebakterien des Molkereigewerbes. Von H. Weigmann. (Centralbl. Bakteriol. 1899. [II] 5, 825, 859.)

Beitrag zum Studium des experimentellen Gelbfiebers. Von A. Bruschetti. (Centralbl. Bakteriol. 1899. 26, 764.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die grossen Magneteisenstein-Lager von Schwedisch-Lappland.

Nach David A. Louis.

Ungefähr 80 km nördlich von Gellivara findet sich in 67° 57' nördlicher Breite ein aus Eisenerz bestehender Höhenzug, bekannt durch die Namen Kiirunavara und Luossavara, welcher jetzt durch Bahnverbindungen erschlossen werden soll. Die Gipfel dieses Höhenzuges und die zwischen denselben liegenden Rücken bestehen aus fast ununterbrochenen Ausbissen von Magneteisenstein. Die Ausbisse liegen 180 bis 250 m über dem See Luossajarvi, und dieser 500 m über dem Meeresspiegel; sie haben eine Länge von 1200 m und eine Breite von 30—250 m. Ein grosser Theil der Erze liegt bloss. Weitere Fortsetzungen des Lagers sind durch magnetische Messungen und Bohrungen nachgewiesen. Die Ablagerungen haben eine Neigung von 30—75° und eine Mächtigkeit von 30—150 m. Zuverlässige Messungen lassen die über dem Spiegel des Luossajarvi-Sees befindliche Erzmenge in Kiirunavara zu 215 000 000 t, in Luossavara zu 18 000 000 t annehmen. Unter dem Niveau des Seespiegels befindet sich noch eine unbekannt Menge. Die grösste Menge Erz kann durch Tagebau gewonnen werden. Das Vorkommen besteht aus massivem, zwischen Porphyrwänden liegendem Magneteisenstein, meist in feinkörniger, compacter Form, mit wenig Beimengungen und einem Eisengehalt von 60—70 Proc. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1899. 47, 633.) *nn*

Eine Graphitgrube. Von R. H. Palmer. (Eng. and Mining Journ. 1899. 68, 694.)

12. Technologie.**Petroleum aus Texas.**

Von F. C. Thiele.

Vor ungefähr 3 Jahren wurde in der Stadt Corsicana, welche auf einem ausgedehnten Oelfelde aufgebaut ist, Petroleum entdeckt. Rund 400 Quellen sind bis jetzt erschlossen. Das Oel ähnelt dem Oele von Lima-Ohio, besitzt aber nicht den unangenehmen Geruch, wie ihn das Oel des Ohio-Indiana-Districtes zeigt. Die Analyse des Rohöles von Corsicana ergiebt folgende Zusammensetzung: Rohöl: spec. Gew. = 0,8296.

Naphta	10,8 Proc.	0,710 spec. Gew.
Kerosin	54,5	0,796
Rückstand	34,7	0,905

Ferner ist das Petroleum eng verwandt mit demjenigen aus Pennsylvanien, besonders mit dem aus dem District von Washington, es enthält aber eine gewisse Menge Asphalt und ähnliche Körper. Das Oelfeld ist über Texas weit verbreitet. Das bei Nacogdoches gefundene Oel ist sehr schwer (spec. Gew. 0,915). Seine Farbe ist schwarz, und es enthält viel Schwefelwasserstoff. Das Rohöl, welches am Sour Lake in einer Tiefe von 250 Fuss im Alluvialboden vorkommt, besitzt das spec. Gew. 0,963 bei 17° C. und enthält 20 Proc. Asphalt. Es eignet sich vorzüglich als Schmieröl und ähnelt dem Oele, welches bei Wiene-Steinförde in Deutschland gefunden wird. — In Bezug auf die Entstehung des Oeles weisen das Vorhandensein von aromatischen Kohlenwasserstoffen und das Fehlen von festem Paraffin auf einen vegetabilischen Ursprung hin, aber stickstoffhaltige Producte und ein grosser Gehalt an Schwefel führen eher zu der Annahme, dass das Oel animalischen Ursprunges ist. (Amer. Chem. Journ. 1899. 22, 489.) γ

13. Farben- und Färberei-Technik.**Die Ursache der Farbenveränderung des Congoroths durch Säuren.**

Von St. Schimansky.

Versetzt man die wässrige Lösung des Congoroths mit etwas überschüssiger Mineralsäure, so scheidet sich in bekannter Weise der Farbstoff in blauen wasserunlöslichen Flocken aus. Filtrirt man dieselben ab und wäscht anhaltend mit destillirtem Wasser aus, so tritt nach einiger Zeit die Erscheinung ein, dass das anfangs farblos ablaufende Filtrat sich schwach rosa färbt, der Niederschlag auf dem Filter allmählich von tief Schwarzblau in Braunroth übergeht. Von nun ab löst sich derselbe bei weiterem Auswaschen mit rothbrauner Farbe und lässt sich schliesslich schon mit kaltem Wasser in Lösung bringen. Aus einer analytischen Untersuchung scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass in dem blauen Derivat des Congoroths nicht die freie Säure des Azofarbstoffs vorliegt, wie G. Schultz in seiner „Chemie des Steinkohlentheers“ annimmt, sondern eine additionelle, sehr leicht zersetzliche Säureverbindung, aus der schon durch Waschen mit Wasser die Mineralsäure abgespalten wird. Die freie Farbstoffsäure ist rothbraun und in Wasser löslich. (Mittheil. Technolog. Gew.-Mus., Wien 1900. 10, 39.) δ

Mercerisirmaschine, System Simon.

Diese Maschine dient zum Mercerisiren der Gewebe unter Spannung und bei niedriger Temperatur. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Combination von Imprägnirungsapparat mit Kühlvorrichtung, Streck- oder Ausbreitapparat und Waschvorrichtung. Der Hauptvorteil der Mercerisirmaschine gegen andere Systeme liegt in dem Streckungsapparat. Durch die Spanscheiben wird eine viel kräftigere, energischere Spannung erzielt als mit Spannräumen, und die Zeit der Spannung ist eine vollkommen genügende. Die Leistungsfähigkeit der Mercerisirmaschine, welche von Burtschell & Gibo in Mülhausen i. E. vertrieben wird, beträgt bei leichter Waare bis zu 2000 m pro Stunde; mit der schwersten Waare soll noch mindestens das Doppelte der anderen Systeme erreicht werden. (Nach eingesandtem Original.) ε

14. Berg- und Hüttenwesen.**Der Bretherton'sche Winderhitzer.**

Sidney & Bretherton haben eine Methode gefunden, die Hitze der Schlacke auszunutzen und für die Winderhitzung zu verwenden. Die Einrichtung steht mit Erfolg im Betrieb auf den Werken von Silver City, Neu Mexico; sie besteht darin, dass der Stein und die Schlacke kontinuierlich aus dem Hochofen in einen Vorherd fliessen, welcher sehr grosse Abmessungen hat, um eine bessere Trennung der Schlacke vom Steine zu erzielen; die Schlacke fliesst über, der Stein wird am Boden von Zeit zu Zeit abgestochen. Ueber diesem Vorherde befindet sich eine rechteckige Eisenblechkiste mit vertical durchgehenden Röhren, durch welche der Wind von dem Gebläse vor dem Eintritte in den Windkranz gehen muss; durch die strahlende Hitze wird der Wind auf 280—330° C. erwärmt. Nach Bretherton bringt diese Einrichtung manche Vortheile mit sich: Das Schmelzen geht flotter von Statten, die Hitze im Ofen ist grösser, hierdurch wird die Capacität des Ofens um die Hälfte gesteigert. Durch die flüssigere Schlackenbeschaffenheit wird eine bessere Trennung vom Steine erreicht. Ein Ofen, welcher 60 t Erz und Zuschlag verschmolz, setzt jetzt 80—95 t durch; dabei wird das Rüsten und Briquetiren des Erzes gespart und 4 t Koks täglich weniger verbraucht. (Eng. and Mining Journ. 1899. 68, 698.) nn

Pflanzen als Verräther von Erzlagern.

Die Thatsache, dass gewisse Pflanzen das Vorhandensein mancher Erze anzeigen, dürfte für einzelne Fälle bekannt sein. Im Folgenden wird eine Zusammenstellung der bekannteren Fälle gegeben. In den Staaten Michigan, Wisconsin und Illinois wird ein Strauch, *Amorpha canescens*, als Leitpflanze für Bleiglanzlager angesehen, in Missouri Gummibäume und Sumacharten. Bei Siegen ist ein Eisenlager durch Birken kenntlich, während in der Umgebung nur Buchen und Eichen wachsen. Buchen sind Liebhaber von Kalksteinboden. In Spanien dient eine malvenblüthige Winde zur Erkennung von Phosphoritlagern. In Montana sollen sogar Silberlager durch *Erigonium orafolium* aufgefunden worden sein. Das Galmeiveilchen, *Viola lutea* oder *Viola calaminaris*, zeigt, wie schon sein Name sagt, das Vorhandensein von Galmei an und wird in Schlesien, Rheinland und Westfalen, Kärnten, Belgien, Utah gefunden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1899. 47, 626.)

Ein untrüglicher Beweis für ein vorhandenes Erzlager ist natürlich das Vorkommen dieser Pflanzen keinesfalls. nn

Einfluss des Kupfers auf die Beschaffenheit des Stahles.

Von Albert Ladd Colby.

Der Verf. hat eingehende Versuche über den Einfluss des Kupfers auf die Eigenschaften des Stahles ausgeführt. Die Resultate bestätigen die Ergebnisse der früheren Untersuchung von A. Wasum. Eine Schiffswelle aus Stahl mit 0,565 Proc. Kupfer, ebenso ein Kanonenrohr mit 0,553 Proc. zeigte nach dem Schmieden und Härten keinerlei Mängel; Platten für Kriegsschiffe, mit 0,575 Proc. Kupfer, verhielten sich beim Schweißen und Bördeln befriedigend und entsprachen alle den Anforderungen der amerikanischen Marine. Bessemerstahl mit 0,11—0,65 Proc. Kohlenstoff und 0,292—0,486 Proc. Kupfer zeigte beim Verwalzen keinerlei Rothbruch, ebenso Bessemerstahl für Schienen, Martinstahl mit 0,075 Proc. Kupfer für Feuerbüchsen; auch Nickelstahl mit 0,08 Proc. Kupfer für Fahrradrollen war frei von Rothbruch. Weiter wurde gefunden, dass Kupfer sehr wenig Neigung zum Saigern zeigt. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 55.) nn

Mittheilungen über das Bleischmelzen und die Gold- und Silberraffination. III. Schlackensetzöfen.

Von Malvern W. Iles.

Die Abhandlung behandelt die verschiedenen Methoden, um Stein und schwere Theilchen von der Schlacke zu trennen. Zunächst trennte man das Gemisch nach dem Erkalten durch Abschlagen, dann folgte die Benutzung der von Walter B. Devereaux erfundenen Schlackentöpfe, weiter Steinbehälter etc. Besondere Schwierigkeiten bot die Trennung zinkhaltigen Steines von der Schlacke. Als bestes Mittel für eine vollständige Separation hat der Verf. den Flammofen erkannt. Für eine Anlage, welche täglich 500 t Erz verschmilzt, werden 3 Flammöfen vorgesehen, da sich gezeigt hat, dass die Schlacke um so reiner von Gold, Silber und Blei ist, je länger man sie absetzen lässt; nur hinsichtlich des Silbers bezweifelt der Verf., ob sich auf diese Weise eine absolute Trennung erreichen lässt, da auch nach 12-stündigem Stehen noch Spuren Silber in der Schlacke vorhanden waren. Ferner hat sich gezeigt, dass der Stein nach dem Absetzen stets mehr Blei, Gold und Silber enthält, als durch die Probe gefunden wurde. Auffällig ist die Menge von Werkblei, welche durch diese Anordnung gewonnen wird. Dieses Plus an Blei rührt von den Partikelchen her, welche sonst verloren gehen, auch wenn ein grosser Behälter zum Auffangen des Steines vor dem Ofen benutzt wird. Der Verf. lässt unentschieden, ob die Benutzung eines Vorherdes vortheilhaft ist oder nicht. Trotz des Schlackensetzofens wird vom Verf. der Steinbehälter vor dem Ofen beibehalten; ungefähr 97 Proc. des Steines werden hierdurch direct aufgefangen, und nur der Rest kommt in dem Flammofen zur Scheidung. Der Rauch, welcher sich in dem Ofen bildet, besteht im Durchschnitt aus 7,4 Proc. S, 20,4 Proc. Zn, 1,5 Proc. As, 2,2 Proc. Sb, 39,1 Proc. Pb. Es ist deshalb ziemlich gleichgültig, aus welchem Material das Ofengewölbe hergestellt wird. Um die schnelle Zerstörung der Wände durch Corrosion zu vermeiden, hat der Verf. Chromeisenstein, Magnesit und anderes Material geprüft, kommt aber zu dem Schlusse, dass harte, feuerfeste Steine immer noch die besten Resultate geben. In 8 Tagen wurden z. B. 3715 t Schlacke behandelt, welche durchschnittlich 50 Min. absetzten; es wurden 23,4 t Stein erhalten, mit 14,8 Proc. Pb, 15,50 Proc. Cu und 0,4 g Au und 280 g Ag pro 100 kg. Die Kosten des Setzens pro 1 t Schlacke betragen 1 M.; der Werth des Steines 297,6 M pro 1 t. Es berechnet sich daraus pro Tag ein Gewinn von 400—800 M. Aus weiteren Angaben ist zu ersehen, dass von dem in der Schlacke enthaltenen Silber 37,7 Proc., vom Blei 44,7 Proc. gewonnen werden. Diese Art des Schlackensetzens im Flammofen ist jedenfalls eine wichtige Verbesserung beim Bleischmelzen. (Eng. and Mining Journ. 1899. 68, 667, 695.) nn

Zusammensetzung des Rauches von geschmolzener Schlacke beim Bleischmelzen.

Von Malvern W. Iles.

Verf. glaubte früher, dass der Rauch, welcher von der heissen ausfliessenden Schlacke am Bleihochofen aufsteigt, Gold enthalte. Neuerdings hat er eine grössere Menge gesammelt. Die Zusammensetzung

war folgende: Kieselsäure 1,70 Proc., Eisen als Fe_2O_3 1 Proc., Zinkoxyd 21 Proc., Schwefel als SO_2 1,60 Proc., als SO_3 9,75 Proc., Kalk 0,60 Proc., arsenige Säure 0,18 Proc., Thonerde 1,20 Proc., Kaliumoxyd 0,60 Proc., Natriumoxyd 0,85 Proc., Kohle 24,80 Proc., Blei als PbS 14,64 Proc., als PbO 21,64 Proc., Ammoniak Spuren. Eine sorgfältige Untersuchung auf Baryum, Magnesium, Antimon, Cadmium, Wismuth, Phosphorsäure, Titansäure, Chlor, Fluor, Kupfer, ergab kaum das Vorhandensein von Spuren derselben. Auf trockenem Wege wurden gefunden: Gold Spuren, Silber 220 g pro 1 t, 30,2 Proc. Blei. Die Kenntniss der Zusammensetzung dieses Metallverlustes durch den Rauch ist wichtig für die Bilanz des Ofens. (Eng. and Min. Journ. 1899. 68, 729.) *nn*

Die Uehling'sche Giessmaschine. Von E. A. Uehling. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 25.)

Zur Beurtheilung des Roheisens nach dem Kleingetügel. Von E. Heyn und K. Glinz. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 37.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ist ein pulverisirtes oder grob gekörntes Rohmaterial bei der Herstellung von Calciumcarbid vorzuziehen?

Von B. Carlson.

Verf. entscheidet sich für grob gekörntes Material, weil aus ihm die Gase leichter entweichen können, während bei pulverisirtem die feinen Kalktheilchen schmelzen, mit der Kohle unter theilweiser Carbidbildung zusammensintern und so röhrenförmig den Lichtbogen umgeben. Erst wenn ihr Druck die Wände des Hohlraumes zerreisst, können die Gase entweichen, doch wiederholt sich der Vorgang nun in den Canälen, die sich bilden. So entstehen fortwährende Explosionen, die kaltes Material dem Lichtbogen zuführen, dadurch dessen Widerstand plötzlich verändern und einen Stromstoss bewirken. Dazu haben bei pulverisirtem Material die abziehenden Gase den Nachtheil, dass sie Kohletheilchen mitführen und dadurch den Verbrauch der theureren Kohle bedeutend erhöhen. Man kann zwar diesen Uebelstand durch Briquetting und besondere Oefen-Constructionen vermeiden, beides aber macht die Anwendung groben Materials unnöthig⁹⁾. (Ztschr. Elektrochem. 1899. 6, 324.) *d*

Studien am Bleiacкумуляtor.

Von M. Mugdan.

Verf. theilt das Ergebniss von Versuchen mit, welche den Zweck hatten, die Widersprüche zwischen den Ergebnissen der physikalischen und chemischen Forschung bezüglich der Wirkungsweise der Sammler aufzuklären. Er konnte bestätigen, dass selbst bei grossen Stromdichten, kurz dauernden Entladungen und abnorm verdünnter Säure, also unter Bedingungen, welche für die Sulfatbildung möglichst ungünstig sind, auf beiden Platten des Bleisammlers sofort das Bleisulfat und höchstens ganz vorübergehend Oxyd entsteht. Ebenso ergab das Studium der anodischen Polarisation, dass Blei, Bleisuperoxyd und Bleisulfat die einzigen Körper sind, welche bei der Entladung des Sammlers eine Rolle spielen, und dass die entstehende Ueberschweifelsäure nicht ladend, sondern entladend wirkt. Die elektromotorische Kraft ergab sich als allein abhängig von der Concentration des Elektrolyten. Das sich bildende in der Platte vertheilte Sulfat bewirkt durch Verringerung des Querschnittes nur eine Erhöhung des Widerstandes, die aber unter normalen Verhältnissen äusserst gering ist. In Uebereinstimmung mit bereits Bekanntem⁹⁾ findet Verf., dass der Vorgang an jeder einzelnen der beiden Elektrodenplatten wenigstens bei Concentrationen von etwa 10 Proc. abwärts umkehrbar verläuft. (Ztschr. Elektrochem. 1899. 6, 309.) *d*

16. Photochemie. Photographie.

Ueber die chemische Wirkung des Lichtes.

Von G. Platner.

Zur Sichtbarmachung der Veränderung, welche die Bromsilbergelatineschicht der Trockenplatte bei der Belichtung erleidet, bedient man sich bekanntlich reducirender Substanzen (Entwickler). Die reducirenden Stoffe wirken mit wenig Ausnahmen nur dadurch, dass sie Sauerstoff aufnehmen. Lässt man dieselben auf gelöste Metallsalze, z. B. solche des Kupfers, einwirken, so bildet sich Kupferwasserstoff (Cu_2H_2). Das Auftreten dieses Körpers lässt nur die eine Erklärung zu, dass das Kupfer in der Lösung als Hydroxyd enthalten ist. Durch Sauerstoffentziehung geht dieses zunächst in Oxydulhydrat und durch weiteren Sauerstoffverlust in Kupferwasserstoff über. Auch für die photographischen Entwickler ist ihre Neigung zur Sauerstoffaufnahme festgestellt. Wenn der Entwickler nun nur auf die vom Lichte getroffenen Stellen einwirkt, so muss man dennoch annehmen, dass hier durch die Wirkung des Lichtes eine Sauerstoffverbindung des Silbers entstanden ist. Diese Auffassung findet eine gewichtige Stütze in der Thatsache, dass die Silbersalze nur bei der Gegenwart des Wassers vom Lichte zersetzt werden, in völlig trockenem Zustande aber ganz unverändert bleiben. Unter Mitwirkung des Wassers wird das Silbersalz bei der Belichtung zunächst in Oxydulhydrat und Säure zerlegt (latente Lichtwirkung). Diese beiden Bestandtheile treten vorerst nicht

frei auf, sondern bleiben in einer molecularen Verbindung. Das Silberoxydulhydrat verliert bei weiterer Einwirkung sein Wasser, und das Silberoxydul wird bekanntlich vom Lichte mit Leichtigkeit in Silber und Sauerstoff zerlegt, wodurch die Schwärzung zu Stande kommt. Wenn die erwähnte sog. hydrolytische Dissociation der Salze im weiteren Sinne auch vornehmlich bei der Lösung in Wasser eine Rolle spielt, so ist damit keineswegs ausgeschlossen, dass sie auch auftreten kann, ohne dass der feste Aggregatzustand aufgegeben wird. Als beweisend für die Richtigkeit der geschilderten Prozesse führt der Verf. eine Reihe weiterer Thatsachen an und geht auf andere Prozesse näher ein, bei denen die durch die Energie der Lichtwellen begünstigte Wasserzersetzung die Hauptrolle spielt. Der Verf. glaubt daher, eine solche unbedenklich auch bei den Silbersalzen annehmen zu dürfen. So lange kein dringender Grund vorhanden ist, scheint es unnöthig, bis jetzt noch durchaus hypothetische Verbindungen, wie das Silbersubhaloid, heranzuziehen, da die hier entwickelte Deutung des Processes den Thatsachen völlig gerecht wird und dabei mit bekannten Verbindungen und ihren ebenfalls bekannten Umsetzungen auszukommen gestattet. (Phot. Alman. 1900. 20, 36.) *f*

Neue Untersuchungen über Lippmann's Farbenverfahren.

Von R. Neuhauss.

Der Verf.¹⁰⁾ hat seine Untersuchungen über das Lippmann'sche photographische Interferenzfarben-Verfahren fortgesetzt und insbesondere der Zubereitung der für die Aufnahmen erforderlichen Eiweiss- bzw. Bromsilbergelatineplatten seine Aufmerksamkeit zugewendet. Die Arbeiten mit Gelatine-Emulsionsplatten erwiesen sich als äusserst erfolgreich. Es gelang dem Verf., eine grosse Vereinfachung der Plattenherstellung dadurch herbeizuführen, dass er die Emulsion vor dem Guss der Platten auswäscht. Die gewaschene Emulsion, durch welche die Herstellung der Platten im Grossbetriebe ungemein erleichtert wird, da sie sich, im kühlen Raume aufbewahrt, 2—3 Wochen hält, reift bei kühler Temperatur nicht nennenswerth nach; erst bei 50° C. wurde sie durch Reifen trüber. — Die richtige Farbenwiedergabe hängt wesentlich ab von der richtigen Sensibilisirung der Platten durch geeignete Farbstoffe. Zur Herbeiführung der Rothempfindlichkeit kommt vorläufig nur Cyanin in Betracht. Verf. benutzt eine Cyaninlösung 1:500, von der er 3 ccm auf je 100 ccm der Emulsion zusetzt. Für die Grün-Sensibilisirung fand der Verf. in dem von Valenta empfohlenen Glycinroth von Kinzlberger in Prag ein vorzügliches Mittel, insbesondere für die Blaugrün-Sensibilisirung. Dagegen blieb bei Mischfarbenaufnahmen Gelbgrün zurück, für welches wiederum Erythrosin besser sensibilisirt. Zur Herstellung einer wirklich panchromatischen Platte erwies sich schliesslich die folgende Mischung als die beste: alkoholische Cyaninlösung (1:500) 3 ccm, alkoholische Erythrosinlösung (1:500) 2 ccm, gesättigte alkoholische Lösung von Glycinroth 10 ccm, welche für je 100 ccm Emulsion berechnet ist. Bei so gefärbten Emulsionen kommen unter normalen Lichtverhältnissen die verschiedenen Farben vom Roth bis zum Violett (und zwar bei Spectren und bei Mischfarbenaufnahmen) völlig gleichmässig. Ob diese Verbindung auch bei den gewöhnlichen hochempfindlichen Trockenplatten in Bezug auf Panchromasie gleich günstige Resultate giebt, hat der Verf. bisher noch nicht ausprobiert; natürlich müssten die Farbstoffmengen geändert werden, da man bei Lippmann'schen Emulsionen wegen des nachfolgenden Waschens grosse Mengen Farbstoff zu nehmen hat, indem ein Theil desselben durch das Waschen wieder beseitigt wird. Der grosse Alkoholzusatz in der angegebenen Vorschrift (15 ccm auf 100 ccm Emulsion) ist nicht nur unschädlich, sondern vielmehr sehr vortheilhaft, da man auf diesem Wege äusserst feinkörnige und klare Emulsionen erhält. (Phot. Rundschau 1900. 14, 2.) *f*

Das Auswaschen von Negativen.

Von J. Gaedicke.

Der Verf. hat unter Berücksichtigung der Diffusionsverhältnisse des Natriumthiosulfats als die günstigsten Bedingungen bei der Waschung der Negative häufigen Wasserwechsel und Bewegung festgestellt und dann durch praktische Versuche ermittelt, wie weit man den Wasser- und Zeitverbrauch beschränken kann, wenn man einer vollständigen Auswässerung des Natriumthiosulfats sicher sein will. Er fand dabei, dass eine frisch fixirte Trockenplatte von 12 × 16 cm, die in einer passenden Schale mit 100 ccm Wasser begossen und 5 Minuten bewegt wurde, nach 5-maliger Wiederholung dieses Processes, also in 25 Min. und mit Aufwand von 500 ccm Wasser, so vollkommen ausgewaschen war, dass sie mit Sublimat verstärkt werden konnte. Es zeigt dies, welche ungeheure Verschwendung an Zeit und Wasser bisher im Allgemeinen getrieben worden ist, da man den Process nicht quantitativ verfolgt hatte. Am ungünstigsten für eine schnelle Waschung ist das Alauniren der Gelatineschicht des Negativs nach dem Fixiren, oder die Verwendung eines alauhaltigen Fixirbades, weil die alannirte Schicht das Natriumthiosulfat mit grosser Hartnäckigkeit festhält. Es empfiehlt sich daher, zur Vermeidung des „Kräusels“ der Schicht die Platte in concentrirte Kochsalzlösung zu legen, zu waschen und dann erst zu gerben, wenn man die Absicht hat, die Waschung in kurzer Zeit zu beenden. (Phot. Alman. 1900. 20, 25.) *f*

⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 108.

⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 184.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 156.