

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 24. Februar 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 16.)

No. 6. 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.

### Die Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium in Wasser.

Von Tadeusz Estreicher.

Nach einer eleganten Methode wird hier die Löslichkeit der wegen ihrer Einatomigkeit so interessanten Gase Argon und Helium in Wasser von verschiedener Temperatur bestimmt, wobei sich ergibt, dass Argon bei niedrigen Temperaturen ziemlich leicht löslich ist, wogegen Helium etwa die Löslichkeit des Stickstoffs besitzt. Die Löslichkeit des Heliums weist bei etwa 25° ein Minimum auf. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 176.) n

### Physikalisch-chemische Studien am Zinn.

(I. Mittheilung.)

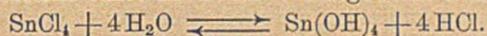
Von Ernst Cohen und C. van Eijk.

Auf Veranlassung von Prof. Bakhuis Roozeboom haben die Verf. es unternommen, den Vorgang der Umwandlung von gewöhnlichem Zinn in eine allotrope Modification von wesentlich anderen Eigenschaften, über welche sich im Laufe der Zeit eine umfangreiche Literatur angehäuft hat, einem genaueren Studium zu unterziehen. Der Vorgang besteht in einem meist recht unmotiviert erscheinenden Zerfall, von welchem bisweilen zinnerne Gerätschaften, Orgelpfeifen, Röhren, Medaillen, auch ganze Blöcke reinen Banca-Zinns betroffen worden sind, und bei welchem das spezifische Gewicht des Metalles von etwa 7,2 auf etwa 5,8 heruntergeht, wobei also eine sehr erhebliche Volumänderung stattfindet. In der vorliegenden Arbeit wird nun Folgendes gezeigt: 1. Die sogenannte Desaggregation des Zinns, welche im Jahre 1851 zum ersten Male beobachtet wurde, ist eine reversible Umwandlungserscheinung. 2. Die Umwandlungstemperatur derselben wird auf elektrischem und dilatometrischem Wege auf  $-20^{\circ}$  ermittelt. Oberhalb dieser Temperatur ist weisses Zinn beständig, während unterhalb derselben das leichtere graue Zinn die stabile Modification ist. 3. Es befindet sich somit unsere ganze Zinnwelt stets, mit Ausnahme eines einzelnen warmen Tages, in metastabilem Gleichgewicht. Zinnerne Gerätschaften etc. zerfallen also nur deshalb nicht, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit in die graue Modification bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sehr klein ist und ausserdem der Anstoss zur Umwandlung fehlt. Die Erscheinung ähnelt darin der der Unterkühlung, welche man durch Einimpfen der festeren Substanz leicht aufheben kann. 4. Die Geschwindigkeit der Umwandlung des weissen Zinns in graues ist ermittelt worden und ergibt ein Maximum bei etwa  $-48^{\circ}$ . 5. Es werden jedoch Mittel und Wege beschrieben, schon bei Temperaturen unweit des Umwandlungspunktes beliebige Mengen grauen Zinns herzustellen, wozu neben der Impfung mit grauem Zinn, die Berührung des Metalles mit seinen Salzlösungen (die Verf. nehmen Pinksalz, Zinnchloridammoniumchlorid) besonders wirksam ist. 6. Die Beobachtungen anderer Forscher auf diesem Gebiete finden im Lichte der gefundenen Resultate ihre völlige Erklärung. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 30, 601.) n

### Ueber wässrige Zinnchloridlösung.

Von Wl. von Kowalevsky.

Die Versuche wurden mit Lösungen angestellt, die aus Wasser und einem zwischen 112—114° fractionirten Zinnchlorid ( $\text{SnCl}_4$ ) dargestellt wurden. Geringer Wasserzusatz bildet leicht schmelzbare Hydrate, von denen solche bis  $9\text{H}_2\text{O}$  bekannt sind. Dieselben leiten in flüssigem Zustande den elektrischen Strom nicht und scheinen in messbaren Zeiträumen keine hydrolytische Zersetzung zu erleiden. Erst bei grösseren Wassermengen beginnt die Hydrolyse merkliche Geschwindigkeiten anzunehmen. Der Endzustand der Reaction von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^{\circ}$  ist nicht derjenige der völligen Umwandlung in  $\text{Sn(OH)}_4$  und  $\text{HCl}$ , sondern die Reaction führt zu einem Gleichgewicht zwischen



Dieses Gleichgewicht wird durch Temperaturänderung in dem Sinne verschoben, dass bei höherer Temperatur die Hydrolyse weniger weit geht, als bei tieferer, d. h. im Gleichgewicht bei höherer Temperatur mehr  $\text{SnCl}_4$ , bei tieferer mehr  $\text{HCl}$  vorhanden ist. Die bisher erhaltenen Ergebnisse haben den Nachweis gebracht, dass  $\text{SnCl}_4$  in Wasser einer zeitlich bequem messbaren Hydrolyse unterliegt; dass diese Hydrolyse zu einem Gleichgewichtszustande zwischen  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn(OH)}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  und

$\text{H}_2\text{O}$  führt; dass dieses Gleichgewicht sich mit der Temperatur in einem Sinne verschiebt, welcher aus der Lösungs- bzw. Hydrolysewärmehöhen thermodynamisch sich voraussehen liess. Dagegen haben die Konzentrationsbestimmungsversuche der einzelnen am Gleichgewicht beteiligten Molecülgattungen mittels Gefrierpunktserniedrigungen und Methylacetatkatalyse noch nicht zu sicheren Ergebnissen geführt. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 1.)  $\delta$

### Ueber die Löslichkeit von Aethylacetat in wässrigen Salzlösungen.

Von Hans Euler.

Verf. gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Die Löslichkeit des Aethylacetats in Wasser wird durch aufgelöste Salze herabgedrückt, und zwar ist die Reihenfolge der Salze, geordnet nach der Grösse der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung, für den Ester dieselbe wie für Gase. 2. Auch die äquivalente Löslichkeitserniedrigung steigt, wie bei den Gasen, mit der Verdünnung des Salzes. 3. Aus dem vorhandenen Versuchsmaterial scheint hervorzugehen, dass die procentische äquivalente Löslichkeitserniedrigung jedes Salzes um so grösser ist, je löslicher der aufzunehmende Körper ist. 4. Die Löslichkeitserniedrigung der Salze und gewisser schwacher Elektrolyte dürfte ihre Ursache haben in der Volumencontraction des Lösungsmittels, bzw. in der Vergrösserung des inneren Druckes in demselben. — Die Versuche werden in der Art angestellt, dass der Ester mit der zu untersuchenden Salzlösung genügend lange im zugeschmolzenen Glasrohre bei constanter Temperatur geschüttelt wird. Dann wird mit Hilfe einer geeigneten Pipette ein Quantum Lösung entnommen, mit überschüssigem Alkali der Ester zersetzt und der Alkaliüberschuss zurücktitrirt. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 360.) n

### Ueber den Einfluss

### von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen.

Von W. P. Jorissen und L. Th. Reicher.

Bekanntlich erleiden Oxalsäurelösungen an der Luft unter dem Einfluss des Lichtes eine Oxydation, die im Dunkeln bei veränderter Entwicklung von Schimmelkeimen ausbleibt. Wie aus dem hier Mitgetheilten hervorgeht, wird diese Oxydation im diffusen Licht ausser durch Schwefelsäure, Borsäure, Mangansulfat, wie schon früher gezeigt, noch durch folgende Substanzen beschleunigt: Ferro-, Chrom-, Cero-, Ceri-, Thorium- und Erbiumsulfat, Natriumfluorid, Manganacetat, -butyrat, -benzoat und -oxalat. Kalium-, Magnesium- und Yttriumsulfat üben keinen merklichen Einfluss aus. Bei Sonnenlicht wurde bei den genannten Mangansalzen eine fördernde Wirkung auf die Reaction beobachtet. Die beschleunigende Wirkung wächst mit der Menge des hinzugefügten Katalysators, was aus den Versuchen im diffusen Licht und im Dunkeln deutlich hervorgeht. Die Beschleunigung hängt ausserdem wesentlich von der Zusammensetzung des Katalysators ab. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Zeitschr. physikal. Chem. 1899. 31, 142.) n

### Ueber anorganische Fermente.

### I. Ueber Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsperoxyds.

Von Bredig und Müller von Berneck.

Schon Berzelius und Schönbein haben die auffallende Analogie erkannt, welche zwischen einigen Contactwirkungen der anorganischen Chemie, speciell denjenigen des fein vertheilten Platins, und den Fermentwirkungen der organischen und organisirten Welt besteht, und dieselbe Ursache für beide Arten Vorgänge vermuthet. Es ist nunmehr auch im Laufe der Zeit eine sehr grosse Reihe von Reactionen bekannt geworden, welche ebenso durch geformte und ungeformte organische Fermente, wie durch die Contactwirkung fein vertheilter Metalle, Oxyde und anderer poröser und spezifischer Körper katalysirt werden. Nachdem es durch Bredig's einfache Methode möglich geworden, direct aus reinem Wasser und Metalldraht reine colloidale metallische Lösungen herzustellen, und an diesen die gleichen katalysirenden Eigenschaften gefunden waren, wie bei den fein vertheilten Metallen, war eine bequeme Dosirungsmöglichkeit dieser anorganischen Katalysatoren und damit die Möglichkeit einer quantitativen Untersuchung über die katalytische Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten gegeben. So wurde in gut übereinstimmenden Parallelversuchen über die Zersetzung

von Wasserstoffsperoxyd festgestellt, dass Platin noch in einer Verdünnung von 1 g-Atom Platin auf 70 Mill. l Wasser den Zerfall des genannten Stoffes merklich beschleunigt. Andere anorganische Katalysatoren wirken bedeutend weniger energisch; so sind die Reaktionsbeschleunigungen noch merklich in alkalischer Lösung bei

Mangansperoxyd in ca.	10 000 000 l Wasser.
Kobaltioxyd . . . . .	2 000 000 l . . . . .
Kupfersperoxyd . . . . .	1 000 000 l . . . . .
Bleisperoxyd . . . . .	1 000 l . . . . .

Bei constanter Menge und constantem Zustande des katalysirenden Platins erwies sich die Wasserstoffsperoxyd-Zersetzung in neutraler und saurer Lösung nach ihrer quantitativ bestimmten Geschwindigkeitsgleichung als eine monomoleculare Reaction. In alkalischer Lösung treten Schwierigkeiten auf, weil hier das Wasserstoffsperoxyd die Rolle einer schwachen Säure spielt, deren Salze wohl weitgehend, aber doch nicht völlig hydrolytisch sind. Es wird aber gezeigt, dass auch in alkalischer Lösung die Wirkung des Platins ganz der von organischen Fermenten analog ist. Auch durch Elektrolytzusatz wird die Activität der Platinflüssigkeit ganz wie die organischer Fermentlösungen beeinflusst. Die Katalyse nimmt mit der Concentration des Platins schnell zu, und zwar nicht proportional derselben, sondern bei Verdünnung mit reinem Wasser nach einer einfachen Exponentialfunction. Das Licht, gegen welches Wasserstoffsperoxyd unter gewissen Umständen sehr empfindlich ist, übt auf die Platinlösung desselben keinen erheblichen Einfluss aus. Platinchlorwasserstoff katalysirt das Wasserstoffsperoxyd im Verhältniss zur Platinflüssigkeit nicht merklich. Die auffallendste Analogie zwischen dem colloidalen Platin und den organischen Fermenten besteht jedoch in der Eigenschaft, dass die Wirkungen beider durch geringe Spuren gewisser Gifte aufgehoben werden, namentlich durch Blausäure, Schwefelwasserstoff und Sublimat. Auch die charakteristischen Erholungserscheinungen von solchen Vergiftungen finden sich hier wieder. Am Schlusse der höchst interessanten Arbeit findet sich eine Zusammenstellung der vorhandenen Theorien der Katalyse. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 258.)

### Die Farbenbezeichnung für hohe Temperaturen.

Von Henry M. Howe.

Im Anschluss an die Veröffentlichung von White und Taylor<sup>1)</sup>, welche versucht haben, die mit dem Le Chatelier-Pyrometer gemessenen Temperaturen mit den Farbeindrücken, welche sie selbst, wie andere Beobachter bei jenen Temperaturen gehabt haben, in Zusammenhang zu bringen, giebt Verf. die von ihm gefundenen Resultate und vergleicht dieselben mit denen von Pouillet, White und Taylor. Im Allgemeinen stimmen die Angaben des Verf. mit denen von White und Taylor im Mittel bis auf 28° C., weichen dagegen von denen Pouillet's um ca. 167° C. ab. Die zuerst erwähnte Abweichung ist leicht durch persönliche Fehler zu erklären. Die Abweichungen der Pouillet'schen Angaben beruhen jedenfalls auf fehlerhaften Farbenbezeichnungen. Die Resultate von 9 verschiedenen Forschern, welche die Schmelzpunkte von reinem Silber und Gold bestimmt haben, weichen von einander nur um 2,2 Proc. bzw. 3 Proc. ab, die Silberbestimmung nach Wedgwood's Methode dagegen um 165 Proc., die Goldbestimmung nach Daniell um 33 Proc.; auch die Bestimmungen Pouillet's differiren bei Gold um 12 Proc., bei Silber um 4 Proc. von jenen Mittelwerthen. Der Verf. schlägt vor, nicht die bestimmte Farbe mit einem bestimmten Grade zu bezeichnen, sondern eine Farbenbezeichnung durch 2 Grenzwerte festzulegen. Howe giebt folgende Vergleichstabelle:

	White u. Taylor. °C.	Pouillet. °C.	Howe. °C.
Schwächstes Roth, sichtbar im Dunkeln	—	—	470
Schwächstes Roth, sichtbar im Tageslicht	—	525	475
Dunkelroth, Blutroth . . . . .	566	700	550
Dunkles Kirschroth . . . . .	635	800	625
Volles Kirschroth . . . . .	746	900	700
Hellkirschroth . . . . .	843	1000	850
Orange . . . . .	899	1100	—
Hellorange . . . . .	941	1200	—
Gelb . . . . .	996	—	950
Hellgelb . . . . .	1079	—	1050
Weiss . . . . .	1205	1300	1150

(Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 75.)

### Neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen.

#### Anwendung auf das Studium der Daniell'schen Kette.

Von Ernst Cohen.

Verf. hat eine Methode ausgearbeitet, um mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen Umwandlungstemperaturen von Salzen zu bestimmen. Als Elektrode dienen solche nach Art der Kohlrausch'schen Tauchelektroden. Die Methode wird benutzt, um durch die Leitfähigkeitsänderungen die Umwandlungstemperatur des Kupfersulfates zu bestimmen; diese Messungen werden dann zusammen mit den Leitfähigkeitsänderungen des Zinksulfates zu Schlüssen auf den inneren Widerstand Daniell'scher Elemente und dessen Abhängigkeit von der Temperatur benutzt. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 164.)

<sup>1)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 26.

Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogen-salze. Von F. W. Küster und A. Thiel. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 25.)

Ueber das Potential der Jodelektrode. Von F. W. Küster und F. Crocogino. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 87.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Die Einwirkungsproducte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak.

Von Hans Schumann.

Durch die unternommene Nachprüfung der Angaben Rose's<sup>2)</sup> über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ konnte vorerst constatirt werden, dass die Behauptung Rose's, es sei gleichgültig, ob man bei der Darstellung des wasserfreien schwefligsauren Ammoniaks überschüssiges trockenes Ammoniak oder überschüssiges trockenes Schwefeldioxyd verwendet, den That-sachen widerspricht. Arbeitet man nämlich mit überschüssigem Schwefeldioxyd, so resultirt ein canariengelber krystallinischer Körper; verwendet man dagegen bei der Darstellung überschüssiges Ammoniak, so erhält man dunkelrothe Krystalle oder harte rothe Stücke. Bei der quantitativen Untersuchung zeigt sich, dass der gelben Verbindung die empirische Formel  $\text{NH}_3\text{SO}_2$ , der rothen dagegen die empirische Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$  zuzuschreiben ist. Während die gelbe Verbindung äusserst hygroskopisch ist, ist es die rothe weit weniger. Die wässrige Lösung der frisch bereiteten rothen Verbindung ist gelblich gefärbt und reagirt ganz schwach alkalisch. Auf Zusatz von Säuren färbt sie sich carmoisinroth; aber schon nach sehr kurzer Zeit verschwindet diese Rothfärbung wieder. Der Säurezusatz verursacht keine Schwefelabscheidung; dieselbe tritt erst beim Erwärmen ein. Versucht man in analoger Weise die soeben geschilderte Rothfärbung in der wässrigen Lösung der gelben Verbindung hervorzurufen, so bleibt sie aus. — Der zum Auskochen der Verbindung  $\text{NH}_3\text{SO}_2$  und  $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$  verwendete Schwefelkohlenstoff, welcher benutzt worden war, um den bei einer Darstellung dieser beiden Verbindungen aus trockenem Ammoniak und Schwefeldioxyd über Quecksilber möglicher Weise gebildeten Schwefelstickstoff zu entfernen, hinterliess in beiden Fällen beim Verdampfen zur Trockne zwar keinen Schwefelstickstoff, aber beim Kochen der gelben Verbindung  $\text{NH}_3\text{SO}_2$  entwich Ammoniak, und gleichzeitig sublimirte in den Kühler ein dunkelrother, deutlich krystallinischer Körper, welcher sich an den Wandungen des Kühlrohrs festsetzte. Die Zusammensetzung dieses Körpers ergab sich zu  $(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)_3$ . (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 43.)

### Ueber die Darstellung von amorphem

### Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilicaten.

Von Walther Hempel und von Haasy.

Von dem Gedanken ausgehend, dass möglicher Weise Sulfosilicate in den Schlacken enthalten sein könnten, da viele Schlacken die Eigenthümlichkeit haben, beim Zusammenkommen mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser Schwefelwasserstoff zu entwickeln, wurde eine Untersuchung unternommen, um diese bis jetzt noch nicht bekannten Verbindungen darzustellen. Hierbei war es nöthig, die Darstellungsmethoden des amorphen Siliciums und des Siliciumsulfids einem eingehenden Studium zu unterwerfen. — Mannigfache Versuche, um die in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zu verbessern, führten schliesslich zu einem Verfahren, welches gestattet, mit Leichtigkeit grössere Mengen von Silicium darzustellen. Als Grundlage diente die schon von St. Claire-Deville vorgeschlagene Reaction von Fluorsilicium auf Natrium. Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern geht bei einer Temperatur von 400 bis 500° gut vor sich, ist aber so heftig, dass der Apparat eine Einrichtung haben muss, die verhindert, dass die durch das Verschwinden des Fluorsiliciums eingesogene Luft mit dem Natrium in Berührung kommen kann. Zu diesem Zwecke führt man die Reaction am besten in einem tiefen gusseisernen Tiegel aus, in dessen Deckel sich ein U-förmig gebogenes Rohr befindet, welches als Sperrflüssigkeit Petroleum enthält, das über Natrium gestanden hat. Um aus dem Reaktionsgemisch das Silicium zu gewinnen, schmilzt man es mit so viel Natrium und Aluminium zusammen, dass das Natrium gerade genügt, um das vorhandene  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  zu  $\text{NaF}$  und  $\text{Si}$  umzusetzen, und das Aluminium ausreicht, um die Gesamtmenge des Siliciums zu lösen, so dass die Silicium-Aluminiumlegirung 15 bis höchstens 16,5 Proc. Si enthält. Aus dieser Legirung scheidet man durch verdünnte Salzsäure (2 Vol.-Th. Wasser und 1 Vol.-Th. conc. Salzsäure) das Silicium von grau-blauer Farbe ab. Sein Kieselsäuregehalt schwankt zwischen 3 und 4 Proc. — Siliciumsulfid wird dargestellt, indem man amorphes reactionsfähiges Silicium, möglichst innig mit der 3-fachen Menge Schwefel gemischt, in einem hessischen Tiegel bei 150° zusammenschmilzt und die so erhaltene Masse in einen auf Rothgluth erhitzten hessischen Tiegel portionsweise einträgt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse ergiebt sich eine zusammengeschmolzene Masse von  $\text{SiS}_2$ , auf welcher in scharf getrennter Schicht der Schwefel sitzt. Das so dargestellte Siliciumsulfid ist 92—95-proc. Das sublimirte  $\text{SiS}_2$  erhält man in schönen langen, weissen Nadeln, scharf getrennt von einem orangeröthen Körper, der aus  $\text{SiS}$  besteht, und dem nichtflüchtigen Si

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 1834. 33, 235; 1837. 42, 415; 1844. 61, 397.

und  $\text{SiO}_2$ . — Vielfache Versuche lehrten, dass von allen vorgeschlagenen Methoden das directe Erhitzen amorphen Siliciums im Chlorstrom die beste Ausbeute an Siliciumchlorid liefert. — Zur Darstellung des  $\text{Na}_2\text{SiS}_3$  bereitet man zunächst durch Zusammenschmelzen von metallischem Natrium mit Schwefel in einem mit kiesel säure freier Kohle ausgekleideten hessischen Tiegel reines Schwefelnatrium und bringt dieses dann mit der quantitativen Menge  $\text{SiS}_2$  in einen Porzellantiegel durch Zusammenschmelzen zur Vereinigung. Das Sulfosilicat ist eine braun-schwarze Masse, die beim Uebergiessen mit Wasser in heftigster Weise Schwefelwasserstoff entwickelt; dabei löst sich die Masse vollständig in Wasser. Die so erhaltene Lösung entwickelt auf Zusatz von Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr. — Bringt man Sulfosilicate mit Chlor zusammen, so beobachtet man schon in der Kälte eine sehr starke Einwirkung. Unter starker Wärmeentwicklung entstehen weisse Nebel von Chlorschwefel und Siliciumchlorid. Es ist hierdurch der Weg gegeben, um Silicate auf ihren Gehalt an Sulfosilicaten zu untersuchen. Aus Versuchen mit verschiedenen Schlacken erscheint es wahrscheinlich, dass das Ultramarin, die Lava vom Vesuv und viele Schlacken Sulfosilicate enthalten, und dass das Auftreten mancher Schwefelquellen in der Natur durch die Zersetzung von sulfosilicathaltigen Gesteinen hervorgerufen wird. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 32.)  $\delta$

### Ein neues Trennungsverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria.

Von W. Muthmann und R. Böhm.

Die neutralen Chromate der seltenen Erden sind ausnahmslos schwerer löslich als die entsprechenden Sulfate; versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadolinit-Erden mit Kaliumchromatlösung, so erhält man selbst bei grösster Verdünnung Niederschläge, die nach genügendem Auswaschen völlig frei von Alkali sind und, wenn krystallinisch, der allgemeinen Formel  $\text{R}_2(\text{CrO}_4)_3 + n\text{H}_2\text{O}$  ( $n$  meist = 8) entsprechen. Diese neutralen Erdchromate bieten nun ein vorzügliches Mittel zur Trennung der Erdgemische. Weitaus am schnellsten kommt man beim Fractioniren zum Ziele, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden; doch sind hierbei verschiedene Vorsichtsmaassregeln, welche die Verf. näher angeben, zu beachten. — Die Verf. haben nun ihre Methode u. A. auch auf ein Erdgemisch angewandt, welches unter der Bezeichnung „Yttrium oxydat. pur.“ in den Handel gebracht wird und in Wirklichkeit nur zum Theil aus Yttria besteht, daneben aber die Oxyde so ziemlich aller übrigen seltenen Erden enthält. Nach 6 Fractionen, welche alle näher beschrieben werden, erhielten die Verf. ein Präparat, welches sie auf Grund des daraus berechneten Atomgewichtes von 88,97 ( $O = 16$ ) für völlig reine Yttria halten, und zwar gelang es, innerhalb einer Woche 15 Proc. der Yttria aus dem Ausgangsmaterial so zu gewinnen, was als ein sehr günstiges Resultat zu betrachten ist. — Aus den von den Verf. ausgeführten Dichtebestimmungen der einzelnen Fractionen ergibt sich noch eine sehr wichtige Thatsache, nämlich die Gegenwart einer ziemlich bedeutenden Menge von einer Erde im Ausgangsmaterial, deren specif. Gewicht wahrscheinlich zwischen dem der Yttria und des Erbins liegt. Genauere Untersuchungen hierüber sind im Gange. (D.chem.Ges.Ber.1900. 33,42.)  $\beta$

### Ueber complexe Palladiumsalze.

Von Arthur Rosenheim und Hermann Itzig.

Die neuen Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung vollständig schon bekannten Salzen des 2-werthigen Platins. Dargestellt wurden: Kaliumpalladiumjodonitrit  $\left[ \text{Pd} \begin{matrix} \text{J}_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix} \right] \text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  in purpurrothen prismatischen Nadeln, die an der Luft ziemlich schnell verwittern. Ein analoges Kaliumpalladiumchloronitrit hat Vèzes<sup>3)</sup> in dichroitischen, gelbbraunen Krystallen erhalten. Kaliumpalladiumoxalatonitrit  $\left[ \text{Pd} \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix} \right] \text{K}_2$  krystallisirt in schönen gelben Nadeln. Ammoniumpalladiumtrichlorosulfid  $\left[ \text{Pd} \begin{matrix} \text{Cl}_3 \\ \text{SO}_3 \end{matrix} \right] (\text{NH}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  bildet feuerrothe, grosse, durchsichtige Krystalle, welche leicht löslich sind, dem hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrischen System angehören und lebhaften Pleochroismus zeigen. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 28.)  $\delta$

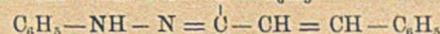
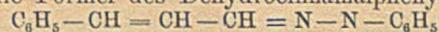
## 3. Organische Chemie.

### Ueber die Oxydation des Phenylhydrazons des Zimmtaldehyds.

Von G. Minunni und G. Ortoleva.

Oxydationsversuche an dem Hydrason des Zimmtaldehyds gelangen nicht bei Anwendung von gelbem Quecksilberoxyd in ätherischer Lösung, da dieser Körper ganz unwirksam bleibt; Amylnitrit ist dagegen zu energisch. Nur durch Erwärmen von 20 g Hydrason in Chloroform-Lösung (300 ccm) mit 40 g gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während 2 Stunden wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Zufügen von Alkohol eine schwach gelbe, krystallinische Substanz abgeschieden. Diese, in Benzol gelöst und nochmals mit Alkohol niedergeschlagen, entspricht der Rohformel

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4$ , Schmelzp. 203—204°. Diese Substanz giebt beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure nicht die für Hydrotetrazone charakteristische blaue Färbung; sie wird nur gelb. Wahrscheinlich kommt der Verbindung die Formel des Dehydrocinnamalphenylhydrazons

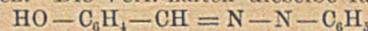


zu. (Gazz. chim. ital. 1899. 29, 2. Vol., 434.)  $\epsilon$

### Ueber die Oxydation des Phenylhydrazons des Salicylaldehyds.

Von G. Minunni und C. Carta-Satta.

Um Oxydationsversuche an Phenylhydrazonen der ein freies Hydroxyl enthaltenden Oxyaldehyde anzustellen, haben die Verf. zu 20 g des oben genannten in 500 ccm suspendirten Hydrazons 20 g Amylnitrit hinzugefügt und die Mischung am Rückflusskühler während 3 Stunden erwärmt. Es schied sich nach mehrstündiger Ruhe eine krystallinische, bei 209—210° unter starker Gasentwicklung schmelzende Masse ab, nur wenig löslich in Chloroform, Essigsäure, Alkohol und Aceton, ein wenig besser löslich in Benzol, aus dessen Lösung der Körper durch Alkohol niedergeschlagen wurde. Diese der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$  entsprechende Substanz wird nicht durch conc. Schwefelsäure blauviolett gefärbt und besitzt keine der für die Diphenylhydrotetrazone charakteristischen Eigenschaften. Die Verf. halten dieselbe für das Dehydro-o-oxybenzolphenylhydrazon

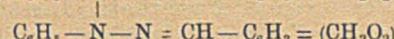
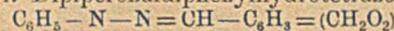


, für welches ein Tribenzoylderivat sich voraussehen lässt, das in der That erhalten wurde. (Gazz. chim. ital. 1899. 29, 2. Vol., 437.)  $\zeta$

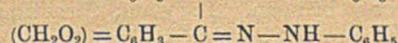
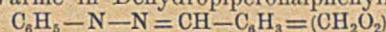
### Ueber Dipiperonal-diphenylhydrotetrazone und seine isomeren Umwandlungen.

Von G. Minunni.

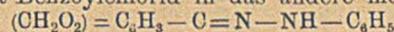
Als Oxydationsproduct des Piperonalphenylhydrazons durch Amylnitrit erhielt Verf. Dipiperonaldiphenylhydrotetrazone



Auf eine Lösung von 50 g des Hydrazons in 800 ccm reinen wasserfreien Aethers werden 50 g Amylnitrit gegossen und die Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während 5 Std. erwärmt. An den Wänden des Kolbens bildet sich die Verbindung als eine krystallinische Kruste, die durch Umkrystallisation aus kochendem Benzol gereinigt wird. Sie ist beinahe unlöslich in Alkohol und Essigsäure in der Kälte, wenig löslich in der Wärme, dagegen ziemlich löslich in kaltem Chloroform. Die Schmelztemperatur wechselt, je nach der Schnelligkeit der Erwärmung, von 148—157°. Wie die bisher studirten Diphenylhydrotetrazone löst sich auch dieses in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; es zeigt die für Hydrotetrazone charakteristischen Umwandlungen, indem es sich unter Einwirkung der Wärme in Dehydropiperonalphenylhydrazon



und bei gelindem Erwärmen mit Benzoylchlorid in das andere mögliche

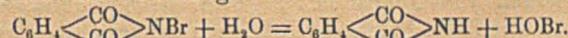


Isomere des Piperil- $\alpha$ -osazons  $(\text{CH}_2\text{O}_2)=\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$  verwandelt. Schmelzpunkt der zwei Isomeren 172—173° bzw. 218—219°. Das letztere ist identisch mit dem von Biltz und Wienands<sup>4)</sup> durch directe Einwirkung von Phenylhydrazin auf Piperil erhaltenen Körper. (Gazz. chim. ital. 1899. 29, 2. Vol., 420.)  $\zeta$

### Ueber Chloryl- und Bromyl-Phthalimid und deren Umwandlung in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil.

Von J. Bredt und H. Hof.

Bromylphthalimid erhielten die Verf. in folgender Weise: 20 g Phthalimid werden mit 6,4 g festem Natronhydrat in 250 ccm Wasser, welches auf ca. 0° abgekühlt ist, in Lösung gebracht und diese Lösung in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 21,7 g Brom mit 500 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen gelassen. Das sich sofort als weisser, dicker Niederschlag abscheidende Bromylphthalimid wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Aus Benzol krystallisirt es in schönen Nadeln, welche über 180° weich werden und zwischen 206 und 207° völlig schmelzen. Im Probirröhrchen trocken erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Brom. Mit warmem Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Phthalimid und unterbromiger Säure, im Sinne der Gleichung:

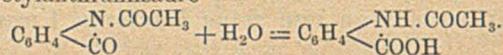


Das Chlorylphthalimid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NCl}$ , wird noch einfacher dargestellt, indem man in einen gut gekühlten Rundkolben einen Chlorstrom leitet, während man zugleich aus einem Tropftrichter langsam eine kalt gehaltene Lösung von 20 g Phthalimid in 250 ccm Wasser, in welchem 6,4 g festes Natronhydrat gelöst sind, hinzulaufen lässt; Chlor muss hierbei stets im Ueberschusse sein. Aus Benzol krystallisirt das Chlorylphthalimid in farblosen Nadeln, die bei 170° weich werden und zwischen

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1892. 115, 111.

<sup>4)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1899. 308, 11.

183 und 185° schmelzen. — Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Chloryl- oder Bromylphthalimid erhält man je nach den eingehaltenen Bedingungen (Concentration der Methylatlösung) zwei verschiedene Producte, von denen das eine den Dimethylester der Carboxanthranilsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{matrix}$ , vom Schmelzpt. 60—61°, das andere einen Harnstoff von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 & \text{CH} \cdot \text{COO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} & \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ , Schmelzpt. 142—143°, darstellt. Auch ein Diäthylester der Carboxanthranilsäure wurde dargestellt und beschrieben. Die neutralen Ester der Carboxanthranilsäure gehen durch Behandlung mit einem weiteren Atom-Gewicht Natrium in alkoholischer Lösung quantitativ in die sauren Ester dieser Säure über. Der saure Carboxanthranilsäureester lässt sich nun, wie die Verf. gefunden haben, fast quantitativ in Isatosäureanhydrid überführen, wenn man ihn mit Acetylchlorid erhitzt. Aus Aceton krystallisiert das Isatosäureanhydrid in schönen quadratischen Tafeln, aus Alkohol in derben, durchsichtigen Krystallen, die sich bei 240° unter Aufblähen zersetzen. Durch Einwirkung von Natriumalkoholaten geht das Isatosäureanhydrid zunächst in die Natriumsalze der Carboxanthranilsäure über, die dann schon durch Wasser in Anthranilsäureester übergeführt werden (fast quantitative Ausbeute). — Behandelt man den sauren Carboxanthranilsäureäthylester, statt mit Acetylchlorid, wie oben angegeben, mit Essigsäureanhydrid, so verläuft die Reaction ganz anders, es entsteht Acetylanthranil  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{CO} \end{matrix}$ . Beim Kochen mit Wasser schmilzt Acetylanthranil und löst sich dabei auf. Die erkaltete Lösung scheidet feine, seidenglänzende Nadeln ab, welche bei 185° schmelzen. Die Substanz erwies sich identisch mit der bereits auf verschiedenen Wegen erhaltenen Acetylanthranilsäure



(D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 21.)

β

Benzolstearyl-sulfosäure und andere Sulfosäuren, welche das Stearinsäure-Radical enthalten. Von E. Twitchell. Hierüber ist bereits ausführlich in der „Chemiker-Zeitung“<sup>(5)</sup> berichtet worden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 22.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium.

Von E. Wörner.

Verf. empfiehlt Phosphorwolframsäure als bedeutend schärferes Reagens auf Kalium als Platinchlorid oder Weinsäure. Zur Anwendung kommt eine 10-proc. Lösung der krystallisierten Phosphorwolframsäure  $H_{11}PW_{10}O_{38} + 8H_2O$  des Handels. Aus sauren Lösungen fällt das Kaliumsalz grob krystallinisch, aus neutralen äusserst fein vertheilt, so dass die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen erhält. Chlor-natrium wird nur aus gesättigter Lösung gefällt und lässt sich durch Verdünnung sofort wieder in Lösung bringen. Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze werden durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt, wohl aber Ammonsalze, die also vorher entfernt werden müssen. (D. pharm. Ges. Ber. 1900. 10, 4.)

s

##### Gehaltsbestimmung der Jodsäure im Natriumnitrat.

Von R. Auzenat.

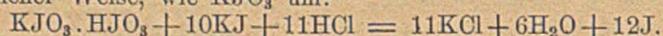
Um die in rohem Natriumnitrat als Natriumjodat zu 1—2 Proc. vorhandene Jodsäure genau bestimmen zu können, schlägt Verf. folgende Methode vor, welche eine Abänderung der Bestimmungsweise Rammelsberg's ist, die nur Anwendung für Jodate in Gegenwart von Säuren finden kann, welche keine Wirkung auf Kaliumjodid ausüben. Verf. bringt auf ein Reagensglasgestell, dessen Hintergrund ein weisses Stück Papier bedeckt, 6 ziemlich gleiche Reagensröhrchen von 25 mm Durchmesser und 18 cm Höhe. Ein Strich bezeichnet auf einem jeden derselben 50 cm. In das erste Röhrchen kommen 10 ccm Kaliumjodatlösung (1 g in 1 l), in das zweite 30 ccm rohe Nitratlösung (33 g in 1 l), in das dritte 35, in das vierte 40, in das fünfte 45, in das sechste 50 ccm. Jedes der 5 ersten Röhrchen wird mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, dann werden in alle 6 zunächst je 2 ccm einer 10-proc. Kaliumjodidlösung und danach so rasch wie möglich je 5 Tropfen Eisessig zugefügt. Die Caramelfarbe erscheint sofort und verbreitet sich nach geringem Schütteln gleichmässig. Nach 10 Min. sieht man nach, welchem Röhrchen der Typ an Farbstärke entspricht. Wenn die 5 Röhrchen alle mehr als der Typ gefärbt sind, so beginnt man den Versuch von Neuem mit 20 ccm titrirter Jodatlösung, oder mit mehr. Anderenfalls, wenn die Röhrchen weniger stark gefärbt sind, verringert man die Menge im Typ. (Monit. scient. 1900. 4. Sér. 14, 72.)

γ

##### Ueber jodometrische Säurebestimmung.

Von Franz Fessel.

In neuerer Zeit hat Meineke<sup>(6)</sup> das Bijodat  $KJO_3 \cdot HJO_3$  als Urmaass für die Jodometrie empfohlen. Das Salz setzt sich mit Säuren in ähnlicher Weise, wie  $KJO_3$  um:



<sup>(7)</sup> Chem.-Ztg. 1899. 23, 1044.

<sup>(8)</sup> Chem.-Ztg. 1895. 19, 1.

Zur Bestimmung von Säuren, insbesondere zur Titrirung von kleinen Säuremengen, empfiehlt Kjeldahl<sup>(7)</sup> die Methode mit  $KJO_3$ , sehr. Verf. hat die Brauchbarkeit der Methode, sowie ihre Beeinflussung durch einige Nebenumstände, wie sie die praktische Ausführung der Titration mit sich bringen kann, untersucht. Allgemein ist die Ausführung der Titration so, dass man der zu analysierenden Säurelösung Kaliumjodat und Kaliumjodid zuzügt und das freiwerdende Jod durch Thiosulfat bestimmt. Es können also von Einfluss auf den Verlauf der Umsetzung werden: überschüssige Säure, Ueberschuss oder Mangel an Jodid oder Jodat, Temperatur, Anwesenheit fremder Salze, Concentration, Einfluss des Kohlenoxyds der Luft. Verf. kommt auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht, dass, abgesehen von der durch die Methode gegebenen directen Verbindung der Jodometrie mit der Alkalimetrie (bezw. Acidimetrie), sie auch wegen ihrer grossen Genauigkeit bei Weitem der Alkalimetrie überlegen ist. In einer Lösung von 100 ccm, die je 5 ccm einer  $\frac{n}{10}$ -Jodid- und Jodatlösung enthält, genügen 0,02 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure, um eine sehr deutliche Blaufärbung hervorzurufen. Leider ist die Anwendbarkeit der Methode auf die starken Mineralsäuren beschränkt. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 67.)

δ

##### Die jodometrische Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd.

Von Leonard P. Kinnicut und George R. Sanford.

Nach den Versuchen der Verf. eignet sich am besten zum Nachweise kleiner Mengen Kohlenmonoxyd das Jodpentoxyd, von welchem Ditte<sup>(8)</sup> 1870 bereits gezeigt hat, dass dasselbe zwischen 150 bis 200° durch Kohlenmonoxyd in Kohlendioxyd und Jod zersetzt wird:  $J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2$ . Die Verf. haben sehr befriedigende Resultate erhalten, indem sie den Betrag des frei gemachten Jodes mit einer  $\frac{n}{1000}$ -Natriumthiosulfatlösung bestimmten. Der verwendete Apparat war mit kleinen Abänderungen der von Nicloux<sup>(9)</sup> beschriebene. 25 g Jodpentoxyd wurden in eine kleine U-Röhre gebracht, welche in ein Oelbad gehängt und mit einer Wolff'schen Blutabsorptionsröhre verbunden wurde. Diese enthielt 0,5 g in 5 ccm Wasser gelöstes Kaliumjodid. Die das Jodpentoxyd aufnehmende Röhre wurde ebenfalls mit 2 U-Röhren verbunden. Die eine derselben enthielt Schwefelsäure, die andere kleine Stücke Kaliumhydroxyd, um aus der zu analysirenden Luft vor der Berührung mit dem Jodpentoxyd alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und ähnliche reducirende Gase abzuscheiden. Bei allen Versuchen wurde das Oelbad mit der das Pentoxyd enthaltenden U-Röhre auf 150° erhitzt. Das Jodpentoxyd wurde durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf resublimirtes Jod dargestellt. Nachdem die Substanz auf gewöhnliche Weise gereinigt worden war, wurden die letzten Spuren freies Jod durch einen von allen reducirenden Substanzen befreiten Luftstrom bei 150° entfernt. Mit dem beschriebenen Apparate konnten die Verf. 0,025 ccm Kohlenmonoxyd in 1000 ccm Luft bestimmen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 14.)

γ

##### Zur Bestimmung und Trennung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure nach der Methode von K. Haberland.

Von J. Schütz.

Die von Haberland ausgearbeitete Methode<sup>(10)</sup> zur Bestimmung und Trennung der oben angeführten Säuren mittels der Zinksalze giebt nach dem Verf. keine brauchbaren Resultate, da beim Eindampfen der Lösung der Zinksalze Fettsäuren entweichen. Der Verlust betrug bei der Ameisensäure 10,5 Proc., bei der Essigsäure 73,9 Proc. und bei der Buttersäure sogar 82,3 Proc. der angewandten Mengen. Aehnliche, wenn auch etwas günstigere Verhältnisse bestehen für die Bleisalze dieser Säuren. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 17.)

st

Vereinfachung der quantitativen Zuckerbestimmung nach Allihn. Von J. Katz. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 84.)

#### 5. Nahrungsmittel-Chemie.

##### Beitrag zur Kenntniss der Farbstoffe der Zuckercouleurs und deren Nachweis.

Von R. Schweitzer.

Verf. suchte zunächst eine Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften der Farbstoffe der Zuckercouleurs gegenüber den natürlichen Bierfarbstoffen zu finden, um Couleurzusatz im Biere nachweisen zu können. Unter den Couleurpräparaten des Handels kommen einige vor, welche in wässriger Lösung bei Zusatz von Essigsäure und Bleiacetat einen dicken, braunen Niederschlag ergeben, der sich in Natronlauge mit tiefbrauner Farbe löst und bleihaltig ist, während andere bei Zusatz dieser Reagentien vollständig klar blieben. Es zeigte sich, dass alle Couleurstoffe, welche unter Zusatz von Alkalien hergestellt sind, diese Reaction ergeben, während Präparate aus Farbmalz oder Caramel dies nicht thun. Verf. suchte nun diesen Körper in grösserer Menge zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde 1 kg Rohrzucker unter Zusatz von 10 Proc. Soda caramelisirt, in der wässrigen Lösung der Bleiniederschlag

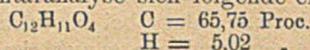
<sup>(7)</sup> Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 377.

<sup>(8)</sup> Bull. Soc. Chim. 1870. 13, 318.

<sup>(9)</sup> Chem.-Ztg. 1898. 22, 245. Compt. rend. 1898. 126, 746.

<sup>(10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 176.

erzeugt, durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure etc. gereinigt. Es wurden auf diese Weise 2 Präparate erhalten, aus deren Elementaranalyse sich folgende empirische Formel berechnete:



Gegen Oxydationsmittel reagirt der Körper ziemlich heftig, mit übermangansaurem Kalium und Salzsäure oder mit rauchender Salpetersäure wird der in Säuren unlösliche braune Farbstoff in einen in Säuren löslichen braunen Farbstoff übergeführt. Verf. hofft, späterhin über die Oxydations- und Acetylierungsproducte des Körpers näher berichten zu können. Er schlägt für diesen Körper den Namen Alcaramel vor. Dem Verf. ist es wiederholt gelungen, nach einer von ihm angegebenen Methode alkalische Zuckercouleurs im Biere mit Sicherheit nachzuweisen. Im Falle die Reaction versagt, bleibt indessen noch die Frage offen, ob das Bier couleurfrei ist oder mit einer Zuckercouleur, die ohne Alkali bereitet ist oder mit Caramelauszug gefärbt wurde. (Ztschr. ges. Brauw. 1900. 23, 46.)

#### Zur Kenntniss der Zusammensetzung des Hühnereies.

Von A. Juckenack.

Da die Literatur bezüglich der quantitativen Zusammensetzung des Hühnereies, besonders was den Gehalt des Eigelbes an Phosphorsäure und Cholesterin anbetrifft, sehr stark differirende Angaben aufweist, so hat Verf. neue Untersuchungen angestellt und hierbei folgende Resultate erhalten. Der Phosphorsäuregehalt des Eidotters, welche Bestimmung mit 11 verschiedenen Proben unter Eindampfen mit Soda und Salpeter durchgeführt wurde, beträgt im Mittel 1,279 Proc. Veraschte man das Eigelb direct ohne Zusatz von Soda, so wurden nur 0,67 Proc. Phosphorsäure, also nur die Hälfte gefunden, da die im Eigelb vorhandenen Basen nicht zur Bindung der Gesamtposphorsäure ausreichen. Die Phosphorsäurebestimmung im Eiweiss ergab im Durchschnitt 0,031 Proc., diejenige im Gesamteihalt 0,443 Proc., gleichviel, ob bei den verschiedenen Analysen vor dem Veraschen Soda und Salpeter zugesetzt war oder nicht. Zur Bestimmung der in Form von Lecithin etc. im Ei vorhandenen Phosphorsäure kann die Aetherextraction allein kein richtiges Resultat liefern, da das Lecithalbumin und die als Spaltungsproduct des Lecithins im Eidotter auftretende Glycerinphosphorsäure in Aether unlöslich sind. Verf. arbeitete in der Weise, dass er 3 Eidotter mit entfetteter Watte mischte, zur Bindung des Wassers Chlorcalcium hinzusetzte und hierauf mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether extrahirte. Aus der Aetherlösung wurde der Aether abdestillirt, und im Rückstände nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Veraschen die Phosphorsäure ermittelt. Auf diese Weise erhielt man 0,478 Proc. Phosphorsäure. Den in Aether unlöslichen Theil des Eigelbes kochte man wiederholt mit Alkohol aus und bestimmte im Eindampfrückstand die Phosphorsäure, wobei 0,345 Proc. erhalten wurden. Die Summe beider Bestimmungen, d. h. 0,823 Proc. Phosphorsäure sind als Lecithin und Lecithalbumin im Eidotter vorhanden, und hiervon sind rund 42 Proc. an Vitellin gebunden. Der in Aether und Alkohol unlösliche Rückstand des Eidotters enthielt noch 0,456 Proc. Phosphorsäure, welche sich auf die Nucleine und die Glycerinphosphorsäure bezw. auf anorganische Phosphate vertheilen. Bei der im Eidotter bezw. in dessen alkoholischem Auszuge durchgeführten Cholesterinbestimmung wurden 0,91 Proc. Cholesterin erhalten. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1899. 2, 905.)

### 6. Agricultur-Chemie.

#### Benutzung des Gichtgasstaubes als Düngemittel.

Von Colomb-Pradel.

Der Verf. hat Gichtgasstaubproben zu Agriculturzwecken benutzt und gefunden, dass ein Staub mit einem Durchschnittsgehalt von 4—5 Proc. Potasche sehr brauchbar für einen Boden mit nur 2,5 Proc. wäre. Die kleinen Mengen der gefundenen Schwefelcyanverbindungen können dadurch unschädlich gemacht werden, dass die Ausstreuung des Staubes 1—2 Monate vor der Saat erfolgt. Versuche im Grossen sind sehr befriedigend ausgefallen. Hauptsächlich soll dieser Staub sich für Hafer- und Gerstenbau eignen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 65.)

#### Untersuchungen über den Einfluss des Nitratstickstoffs und des Ammoniakstickstoffs auf die Entwicklung des Mais.

Von P. Mazé.

Die Versuche wurden mit Anwendung steriler Nährlösungen in Gläsern vorgenommen. Zunächst wurde der Versuch von Muntz in noch einwandfreierer Form wiederholt; er führte zur Bestätigung, dass Ammoniakstickstoff ebenso gut von Mais verwerthet wird wie Salpeterstickstoff, und zwar ohne vorherige Umwandlung. Doch zeigte sich ein Zurückbleiben in der Entwicklung, wenn der Gehalt an Ammoniumsulfat über 0,5 Prom. betrug. Die weiteren Versuche bestätigten dies und zeigten, dass je nach der Zusammensetzung der Nährlösung, wenn dieselbe Stickstoff in beiden Formen enthält, die Pflanze bald die eine, bald die andere bevorzugt. Während aber bei Anwendung von Nitrat bis zu 2 Prom. das Wachsthum der Zeit proportional verläuft, zeigt sich bei Ammoniumsulfat das Optimum bei 0,4 Prom. und rapide Ab-

nahme oberhalb 0,5 Prom. Es liegt hiernach die Annahme nahe, dass die in der Praxis beobachtete Inferiorität der Ammoniakstickstoff-Düngung durch zu hohe Concentration zu erklären sei; die Richtigkeit dieser Annahme wird durch eingehende Berechnungen an der Hand vorliegender Feldbauversuche, insbesondere auch durch den Einfluss, welchen die Witterung hierbei äusserte, gestützt. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1900. 14, 26.)

### 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

#### Bittermandelwasser.

Von S. Siebert.

Dieses viel gebrauchte Präparat erhält man Jahrzehnte lang klar bleibend und unzersetzt haltbar nach folgender erprobter Vorschrift des Verfassers. 5 Th. bittere Mandeln werden, zuletzt unter Mithilfe von etwas Wärme, gut ausgepresst und möglichst fein gepulvert und dann mit 1 Th. durch Durchsieben von gröberem Holztheilen befreiten Buchenholzsägespähen gemischt. Die Mischung wird mit 1,5 Th. Wasser angefeuchtet, alsbald auf das Sieb der Destillirblase gebracht, über Nacht stehen gelassen und dann mit Dampf ohne erhöhten Druck abdestillirt. — Das Anfeuchten der Mischung nimmt man am besten in Portionen von 500 g mittels eines Zerstäubers vor. Den vom Arzneibuche vorgeschriebenen Weingeistzusatz bringt man zu  $\frac{2}{3}$  in die Blase, zu  $\frac{1}{3}$  in die Vorlage. (Pharm. Central-H. 1900. 41, 47.)

#### Die technische Analyse von Süssholzextracten.

Von M. Trubek.

Verf. giebt folgende Vorschrift: Zu 2 g Extract fügt man 5 ccm Wasser, stellt das Gemisch auf eine warme Platte und rührt es mit einem Glasstabe so lange, bis eine vollkommen gleichförmige Masse entstanden ist. Nun giebt man in kleinen Mengen unter Umrühren 20 ccm 96-proc. Alkohol hinzu und lässt hierauf absitzen. Den Niederschlag wäscht man auf einem gewogenen Filter mit einem Gemisch aus 1 Th. Wasser und 4 Th. 96-proc. Alkohol aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Filter mit seinem Inhalt wird bei 105° C. 3 Std. lang getrocknet und dann gewogen. So erhält man den Gehalt des Extractes an gummiartigen Stoffen, Stärke etc. Das Filtrat wird entweder abdestillirt oder abgedampft. Hat man dabei einen Syrup von ungefähr 1—1,5 ccm erhalten, so löst man ihn in 2 ccm Eisessig und giebt unter beständigem Umrühren 30 ccm absoluten Alkohol hinzu. Zu heftiges Rühren bewirkt die Entstehung einer klumpigen Masse, welche sich schwer auswaschen lässt. Den abgesetzten Niederschlag bringt man auf ein gewogenes Filter und wäscht ihn mit absolutem Alkohol aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, und trocknet ihn bei 105° C. 3 Std. lang, worauf man wägt. Das erhaltene Gewicht entspricht nicht reiner Glycyrrhizinsäure, sondern einem Salze. Um die Säure genügend genau zu bestimmen, verascht man einen aliquoten Theil und zieht 0,7 des Procentgehaltes der Asche vom Procentgehalt des gefundenen Salzes ab. Das entstandene Glycyrrhizinsalz stellt ein hellgelbes amorphes Pulver dar, welches in Eisessig, kaltem und heissem Wasser und verdünntem Alkohol löslich ist. Das Filtrat vom Glycyrrhizin wird abdestillirt, wieder verdünnt und abermals abgedampft, bis die Essigsäure verjagt ist. Den Rückstand trocknet man bei 105° C. 3 Std. und wägt ihn hierauf. Dieser Betrag stellt die sogen. Extractivstoffe dar, welche den Zuckerstoff enthalten, der ursprünglich in der Wurzel vorhanden war oder nachträglich zu dem Extract gegeben worden ist. In den Extractivstoffen befindet sich auch etwas Tannin, Harz etc. — Zur Bestimmung des Aschengehaltes glüht man 2 g Extract in einer Platinschale. Den gesammten Gehalt an festen Bestandtheilen erfährt man, wenn man ca. 5 g in heissem Wasser löst und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit auf 500 ccm auffüllt, gut durchschüttelt, 50 ccm davon verdampft, bei 105° C. 3 Stunden lang trocknet und wägt. Die wasserlöslichen Bestandtheile findet man, wenn 50 ccm des klaren Filtrates abgedampft, getrocknet und gewogen werden. Der in Wasser unlösliche Theil er giebt sich als Differenz aus diesen beiden Bestimmungen. Reducirende Substanzen werden in gewöhnlicher Weise durch Fällen mit basischem Bleiacetat und durch Titiren des bleifreien Filtrates mit Fehling'scher Lösung bestimmt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 19.)

#### „Epicarin“, ein neues Heilmittel.

Von Kaposi.

Es handelt sich um eine von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. hergestellte Verbindung des  $\beta$ -Naphthols mit Kresotinsäure, welche leicht lösliche, neutrale Salze bildet. Dieselbe besitzt gegenüber gewissen Hautkrankheiten nur wenig geringere Wirkung als Naphthol selbst, ist dabei völlig ungiftig und für die Anwendung bequemer. (Wiener medicin. Wochenschr. 1900. 50, 260.)

### 8. Physiologische, medicinische Chemie.

#### Zur Bedeutung der Florence'schen Reaction.

Von H. Struve.

Verf. prüfte zahlreiche Pflanzen, Mehle etc. auf ihr Verhalten gegen das Florence'sche Reagens d. h. eine wässrige Jodkaliumlösung,

welche mit allen Cholin enthaltenden Körpern charakteristische Krystalle liefert, (im Gegensatz zu Richter und Lecco schreibt Kippenberger die Reaction mit Jodjodkalium dem Kresinin zu. D. Ref.) und beobachtete, dass ausser der Samenflüssigkeit die verschiedensten Stoffe, wie Eigelb, Blut, Samen des weissen und schwarzen Senfs, Mutterkorn, Hyazinthen-, Linden-, Rosenblüthen, ferner Champignons, Penicillium glaucum, Erdbeeren, Kirschen, die verschiedenen Theesorten, Mehl, die verschiedenen Theile des Rebstockes, theils bei directer Behandlung des Eindampfrückstandes des wässerigen bezw. ätherischen Auszuges mit dem Reagens, zum Theile erst nach Behandlung mit Salzsäure die erwähnten Krystalle liefern. Auch unreife Weintrauben geben die charakteristische Reaction, während es bei ganz reifen Trauben nicht gelang, die Krystalle zu erhalten. Dagegen konnten in verschiedenen einheimischen Weiss- und Rothweinen, ebenso in Xeresweinen cholinartige Körper nachgewiesen werden. Nach diesen Resultaten sind cholinartige Stoffe sehr verbreitet im Pflanzenreiche. Eine Ausnahme machen Kaffeebohnen, ausserdem getrocknete Blätter von Erythroxyton Coca, mit welchen nie die charakteristischen Krystalle erhalten werden konnten. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 1.) *st*

### Ueber die Giftwirkungen des Akroleins. Ein Beitrag zur Toxikologie der Aldehyde.

Von L. Lewin.

Zu den Versuchen diente ein nach dem Verfahren von Wohl und Neuberger hergestelltes, durch wiederholte Destillation gereinigtes Präparat vom Siedep. 52,4°. Dasselbe wirkt local reizend auf Schleimhäute und Wunden, nicht auf unverletzte Epidermis. Bei Kaltblütern bewirkt es sehr bald starre Contraction des Herzventrikels, Lähmung der motorischen und sensiblen Nerven. Bei Warmblütern werden durch subcutane Injection wie durch Einathmung katarrhalische Reizung der Schleimhäute und pneumonische Prozesse in der Lunge bewirkt. Ferner findet eine Erweiterung der peripheren Blutgefässe ohne Beeinflussung des Herzens statt. Die tödtliche Dosis beträgt bei Kaninchen 0,15 bis 0,2 g pro 1 kg. Das Akrolein wird, wie durch die vom Verf. bereits beschriebene Reaction mit Piperidin und Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden konnte, wenigstens theilweise durch die Lunge wieder ausgeschieden. Schliesslich wird noch das Verhältniss der Akroleinwirkung zu der anderer Aldehyde und des zugehörigen Alkohols besprochen. (Arch. experiment. Pathol. 1900. 43, 351.) *sp*

### Ueber die Wirkungen des 7- und des 3-Methylxanthins.

Von Manfredi Albanese.

Bei Kaltblütern tritt im Wesentlichen Muskelstarre ein, tetanische Erscheinungen sind nur schwach ausgesprochen, können auch ganz ausbleiben. Die Mono-Methylxanthine stehen also in ihrer Wirkung dem Xanthin näher als den höher methylirten Derivaten, Coffein und Theobromin. Dabei wirkt das Heteroxanthin wesentlich stärker als 3-Methylxanthin. — Bei Säugethieren ruft 3-Methylxanthin klonische und tonische Krämpfe, Heteroxanthin nur Lähmungserscheinungen hervor; die tödtliche Dosis ist bei beiden wesentlich höher als bei Coffein. Pulsfrequenz und Blutdruck nehmen nach mittleren Dosen zu, nach grösseren bleibt die Frequenz über der Norm, während der Blutdruck ein wenig herabgesetzt wird. Die Athmung wird von mittleren Mengen kaum direct beeinflusst. Die diuretische Wirkung beider Körper entspricht in der Art vollständig der von Coffein und Theobromin, sie ist für 3-Methylxanthin viel stärker als für Heteroxanthin. Jenes vergrössert nach Gaben von 0,15—0,2 g, intravenös injicirt, bei mittelgrossen Kaninchen die Harnmenge um das 90—100-fache; dann tritt aber sehr schnell ein Sinken unter die Norm ein, z. Th. veranlasst durch Auskrystallisiren der Verbindung in den Harnkanälchen. Beide Körper werden durch den Harn wieder ausgeschieden, aber nur zu etwa  $\frac{1}{10}$  der injicirten Menge. (Arch. experim. Pathol. 1900. 43, 305.) *sp*

### Einfluss einer ungenügenden stickstoffhaltigen Ernährung auf die Ausscheidung von Harnstickstoff.

Von Maurel.

Verf. stellte durch Versuche fest, dass eine sehr stickstoffarme Ernährung die Menge des durch den Harn ausgeschiedenen Stickstoffs herabsetzt; dieselbe fällt kaum bis unter 0,08 cg pro 1 kg Gewicht. Dieser Harnstickstoff im Minimum kommt nicht aus der Nahrung, sondern man muss folgern, dass derselbe sich auf Kosten nicht assimilirter Eiweissstoffe bildet. (La semaine médicale 1900. 20, 48.)  $\gamma$

### Hämatoporphyrin und Sulfonalvergiftung.

Von Otto Neubauer.

Bekanntlich tritt beim Menschen bei Sulfonalvergiftung im Harn Hämatoporphyrin auf, während bei Thieren der Nachweis dieser Erscheinung bisher nicht einwandfrei constatirt werden konnte. Zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen ihr und der Sulfonalvergiftung wurde zunächst das Schicksal des Hämatoporphyrins im normalen Organismus verfolgt. Wenn man mit Nencki und Sieber annimmt, dass es hier neben Bilirubin gebildet, aber zum Aufbau von Hämoglobin verwendet wird, so läge der Schluss nahe, dass durch das Sulfonal lediglich diese Verarbeitung verhindert würde. Der Fundamentalversuch,

dass nach Darreichung kleiner Mengen Hämatoporphyrin kein solches im Harn erscheint, wurde bestätigt, andererseits aber festgestellt, dass diese kleinen Mengen durch die Galle abgeschieden werden. Die Fortführung der Versuche ergab dann, dass bei Kaninchen nach Sulfonalvergiftung kleine Mengen Hämatoporphyrin sowohl im Harn als in der Galle auftreten. Trional und Tetronal bewirken dies in geringerem Grade, Dimethylsulfondimethylmethan, das als Schlafmittel unwirksam ist, dagegen in gleichem. Mit der hypnotischen Wirkung steht also die Bildung des Hämatoporphyrins in keinem Zusammenhange. Letztere wird auch durch Fütterung mit Diäthylsulfon bewirkt, nicht aber durch äthylsulfosaures Natrium, das nach Smith als Umwandlungsproduct des Sulfonals im Harn auftreten soll, noch auch durch die sonstigen Bestandtheile des Sulfonalharnes, der von dem Hämatoporphyrin und etwaigen Spuren unveränderten Sulfonals befreit war. (Arch. experiment. Pathol. 1900. 43, 456.) *sp*

Ueber das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus des Menschen und der Thiere. Von R. Kobert. (Apoth.-Ztg. 1900. 15, 82.)

Ueber die Wirkung des Nicotins auf die Athmung nebst einem Anhang über die Wirkung des Nicotins auf den Kreislauf. Von H. Winterberg. (Arch. experiment. Pathol. 1900. 43, 400.)

Beobachtungen über die Wirkung einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verglichen mit derjenigen des Aethers, und über das Verhalten der Vaguserregbarkeit während der Narkose. Von M. Elfstrand. (Arch. experiment. Pathol. 1900. 43, 435.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ueber einen Fall von Zinnvergiftung.

Von T. Günther.

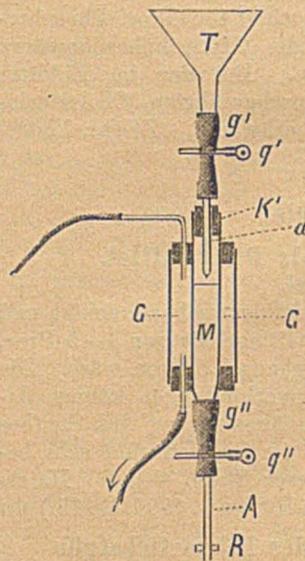
Verf. beobachtete nach dem Genuße von Delicatess-Heringen in Weinsauce, welche in einer verzinnnten Blechbüchse aufbewahrt waren, Vergiftungserscheinungen, welche in heftigen Leibschmerzen, Beklemmungen und mehrtägiger Appetitlosigkeit neben ausgeprägtem metallischen Geschmack bestanden. Der Zinnbelag der Büchse war zum grössten Theile gelöst, und es enthielten die Heringsschnitte 0,103 Proc., die Sauce 0,031 Proc. Zinn. Verf. hält daher verzinnnte Blechbüchsen als ungeeignet zur Aufbewahrung von stark sauren Conserven und anderen Nahrungsmitteln. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1899. 2, 915.)

### Einfacher Apparat zum

### Abmessen und Abfüllen bestimmter Mengen von Nährgelatine.

Von T. Günther.

Wie die Skizze andeutet, besteht der Abfüllapparat des Verf. aus dem ca. 250 ccm fassenden Trichter *T*, welcher durch Gummischlauch *g'* mit einem 7 cm langen und 5 mm weiten, unten etwas zur Seite gebogenen Glasrohr *a* verbunden ist. Letzteres geht durch den Kork *k'*, welcher auf der äusseren Längsseite einige keilförmige Einschnitte besitzt, und mündet in das obere Ende des Messgefässes *M* ein. Das Messgefäss besteht aus einem 14 cm langen und 1,3 cm weiten, an dem unteren Theile ausgezogenen Stück Verbrennungsrohr, das durch Gummischlauch *g''* mit dem einen Korkring *R* tragenden Abfüllrohr *A* in Verbindung steht. Bei *q'* und *q''* befinden sich Quetschhähne. Um ein Erstarren der Gelatine in dem Messgefäss zu verhindern, wird letzteres mittels Korken in den Glasmantel *G* von etwa 4 cm Weite eingeschaltet, durch welchen man heissen Wasserdampf leitet. Um den Apparat zu benutzen, hängt man denselben in den Ring eines Statives, beschickt, während beide Quetschhähne geschlossen sind, den Trichter mit heisser Gelatine, füllt hier-



auf bei geöffnetem Quetschhahn *q'* das Messgefäss bis zur Marke mit Gelatine und lässt diese nach Schliessung von Quetschhahn *q'* und Oeffnen von *q''* in das untergehaltene Reagenrohr fliessen. Die Reinigung des Apparates erfolgt durch heissen Wasserdampf, indem man das Abfüllrohr *A* mit dem Dampfentwicklungsgefäss verbindet. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- und Genussmittel 1899. 2, 917.) *st*

### Ein einfacher Apparat, um Plattenculturen oder Oberflächenwachsthum obligater Anaëroben zu erzielen.

Von William Bulloch.

Auf eine Glasplatte ist eine doppelt tubulirte Glocke aufgeschliffen; in beide Tubulaturen sind hohle Glasstopfen eingeschliffen, welche nach aussen in rechtwinkelig umgebogene, mit Glashähnen versehene Röhren

auslaufen, während nach innen der eine kurz endet, der andere aber in ein bis nahezu auf die Glasplatte bzw. den Boden einer auf derselben ruhenden Schale reichendes Rohr ausläuft. In diese Schale kommt etwas trockene Pyrogallussäure. Dann wird bei beiderseits geöffneten Hähnen die Luft durch Wasserstoff oder Leuchtgas verdrängt, und schliesslich nach Erzeugung eines Vacuums durch das lange Rohr eine conc. wässrige Aetzkalilösung eingesaugt. Die entstehende alkalische Pyrogallolösung entfernt dann die letzten Spuren Sauerstoff, und die natürlich vor der Operation eingebrachten mit obligaten Anaeroben geimpften Platten oder Reagensgläser mit Nährmaterial ergeben gute Oberflächenculturen. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 140.) *sp*

### Die Existenzdauer von Bakterien.

Von Henry L. Bolley.

Werden Reagensgläser mit Agar-Culturen lebender Keime zugeschmolzen, so halten sie sich Jahre lang und geben nach dem Öffnen meist sofort gutes Wachstum unter Bewahrung ihres Farbstoffcharakters und sonstiger Eigenthümlichkeiten. Das Wachstum kommt schnell zum Stillstand, aber niemals, auch wenn die Keime absterben, kommt es zu einem Verfall der Colonien. Auch langsam bei Luftzutritt ausgetrocknete Bakterienculturen zeigten sich weit langlebiger, als bisher angenommen wurde; dies gilt auch für nicht sporenbildende Arten, welche dann aber meist nach der Einimpfung in frische Nährböden sich nur spärlich entwickelten, während sporenbildende alsbald wieder reichliches Wachstum zeigten. Die Resultate der Versuche mit einer grösseren Zahl von Bakterien sind tabellarisch angegeben. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II.] 6, 33.) *sp*

### Ueber Chinonbildung durch Streptothrix chromogena und Lebensweise dieses Mikroben.

Von M. W. Beijerinck.

Die genannte Art und eine keinen Farbstoff bildende, Str. alba, wurden constant in den Wurzeln vieler Pflanzen gefunden, und zwar nicht nur als oberflächliche Verunreinigung, wie viele Arten von Erd-bakterien, sondern anscheinend mit Vorliebe in den absterbenden Zellen der Wurzelrinde. Verf. hält sie für wesentlich betheiligte bei der Humusbildung. Hierfür ist nun die bei chromogena constatirte Bildung von Chinon, das als Sauerstoffüberträger gelten kann, von besonderem Interesse. Der Nachweis desselben konnte mit einiger Schwierigkeit durch Ueberführung in Chinhydrin erbracht werden. Im Uebrigen dienten dazu als Reactionen die schwärzliche Färbung der durch den Mikroben gebräunten Gelatine oder der Peptonlösung-Cultur durch Ferrisalze, die Unlöslichkeit alter Gelatineculturen in kochendem Wasser, schliesslich die Entbindung von Jod aus Jodkalium bei Gegenwart von HCl, ohne dass salpetrige Säure nachweisbar war. Vor Erörterung der Bildungsweise des Chinons giebt Verf. eine Eintheilung für die durch die lebende Zelle gebildeten chemischen Stoffe. Dieselben entstehen 1. als Abspaltungsproducte des lebenden Protoplasmas selbst, Autobolite. 2. als Spaltungsproducte eines fremden Körpers, auf welchen das Protoplasma katalytisch wirkt, Katabolite; 3. als Producte von Enzymwirkungen, unter Umständen mehr oder weniger weit vom activen Protoplasma entstehend, Telebolite. Die Katabolite können wieder in zwei Gruppen getheilt werden, je nachdem sie durch einfache Spaltung des Fremdkörpers entstehen, Schizobolite, oder durch Spaltung unter gleichzeitiger Aufnahme fremder Stoffe, Heterobolite. Das Chinon im vorliegenden Falle ist als Katabolit zu erachten, denn seine Entstehung scheint an das Vorhandensein von Pepton oder ähnlichen Körpern geknüpft und von deren Menge abhängig. — Von den sonstigen Lebenserscheinungen der Streptothrix ist noch hervorzuheben, dass sie in Bezug auf Ernährung sich den verschiedensten Verhältnissen anpasst, dass sie zwar anscheinend nicht freien Stickstoff, aber die geringsten Mengen gebundenen Stickstoffs in jeder Form zu verwerthen vermag, und dass sie mit besonderer Intensität Nitrate zu Nitriten reducirt. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II.] 6, 2.) *sp*

### Zur bakterioskopischen Diphtheriediagnose.

Von J. Bronstein.

Verf. wendete die Neisser'sche Methode der Pollenkörnerfärbung für die directe Untersuchung der Membrane an und fand die daraufhin gestellte Diagnose durch die folgende Cultur durchgängig bestätigt. Gute Resultate bei der Doppelfärbung giebt ausser dem von Neisser benutzten Methylenblau auch Dahlia. Ueber die Verwendbarkeit von Hämatoxylin sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Um sichere und scharfe Resultate zu erzielen, empfiehlt es sich, die Präparate 3—5 Mal länger zu färben, als von Neisser angegeben, und zur Spülung nur destillirtes Wasser zu verwenden. (Berl. klin. Wochenschr. 1900. 37, 141.) *sp*

Pilzkrankheiten von Culturpflanzen in der Provinz Hannover. II. Von C. Wehmer. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II.] 6, 51.)

Ueber ein schnelles und bequemes Verfahren, die Typhusbacillen zu differenzieren. Von M. Piorkowski. (D. pharm. Ges. Ber. 1900. 10, 6.)

Beitrag zur Rassenimmunität. Von M. Prettnner. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 110.)

Ueber Immunität gegen Malaria-Infektion. Von A. Celli. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 107.)

## 12. Technologie.

### Ueber Differenzirung von Legirungen.

Von G. Nannes.

Während man einen Theil der Eigenschaften der Legirungen untersucht hat, z. B. Mischungswärme und Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität, hat man ihr Verhalten in geschmolzenem Zustande bei Einwirkung einer Temperaturerniedrigung nicht weiter berücksichtigt. Die Untersuchung ging in der Weise vor sich, dass die Legirung in Glasröhren eingegossen und unmittelbar darauf in Wasser eingesenkt wurde. Die Röhren wurden auch in ein Oelbad von einer Temperatur etwas oberhalb des Schmelzpunktes der Legirung eingesetzt und auf einer bestimmten Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde gehalten. Schliesslich wurden zwei Röhren mit der Legirung in ein Oelbad gebracht und das Bad bis 250° C. erwärmt. Durch Strahlung ging so viel Wärme verloren, dass die Temperatur des Bades gegen die Oberfläche hin allmählich abnahm, wo sie während des Versuches 220° C. betrug. Die eine Röhre wurde in Wasser abgekühlt, die andere kühlte sich im Bade von selbst ab. Es soll weiter bemerkt werden, dass Verf. sowohl mit verticalen, als horizontalen Röhren Versuche angestellt hat. Das Resultat der Versuche ist, dass das Soret'sche Princip auch auf Legirungen Anwendung findet. Die beim Giessen der Legirungen gefundene Verschiedenheit in der Zusammensetzung dürfte dadurch verursacht sein, dass ein in einer Legirung gelöstes Metall, noch bevor die Masse zu erstarren Zeit gehabt hat, sich gegen diejenigen Theile der geschmolzenen Masse hin concentrirt, welche die niedrigste Temperatur haben. Diese Differenzirung ist um so grösser, je höher die Legirung über ihren Schmelzpunkt erhitzt worden ist. (Oefversikt af Veterensk Acad. Förhandlingar 1899. 7, 735.) *h*

### Beitrag zur Kenntniss der Malze aus 1899er Gerste.

Von R. Gifhorn.

Zur Untersuchung kamen 100 Malze, die nach den Wiener Vereinbarungen analysirt wurden. Als Pilsener Malze galten die Malze, welche auf 10-proc. Würze gerechnet, eine Farbentiefe bis zu 2,28 ccm  $\frac{1}{100}$ -Jodlösung aufwiesen, als Wiener Malze solche bis zu 7,0 ccm, während als Münchener Malze alle mit tiefer gefärbten Würzen bezeichnet wurden. Die Mittel- und Grenzzahlen der Analysen giebt folgende Tabelle:

	100 Malz lufttrocken		100 Malz Trockensubstanz		100 Extract		Hektollter- gewicht kg.	1000- Körner- gewicht g.
	Wasser.	Extract.	Extract.	Zucker: Nichtzucker = 1 : x.	Stick- stoff Proc.	Roh- protein Proc.		
<b>A. Pilsener Malze.</b>								
Mittelzahl	5,30	73,33	77,43	0,477	0,82	5,12	55,18	33,10
Maximum	8,06	76,44	79,82	0,406	0,96	5,99	58,00	36,00
Minimum	3,34	70,48	74,49	0,637	0,70	4,37	52,00	29,32
<b>B. Wiener Malze.</b>								
Mittelzahl	4,70	72,26	75,82	0,536	0,82	5,2	53,7	32,00
Maximum	10,35	75,82	78,74	0,409	0,99	6,19	57,75	35,85
Minimum	3,36	67,50	71,68	0,645	0,61	3,81	49,5	28,32
<b>C. Münchener Malze.</b>								
Mittelzahl	4,96	72,27	76,04	0,617	0,75	4,68	53,2	32,16
Maximum	12,12	76,22	78,73	0,496	0,98	6,12	57,25	35,60
Minimum	1,62	66,23	73,56	0,843	0,59	3,68	48,00	29,00
<b>D. Grenz- und Mittelzahlen aller 100 Malze.</b>								
Mittelzahl	4,99	72,62	76,43	0,545	0,80	5,00	54,03	32,42
Maximum	10,18	76,16	79,08	0,437	0,98	6,12	57,7	35,82
Minimum	2,44	68,07	73,24	0,742	0,63	3,94	49,8	28,88

(Der Bierbrauer 1900. 31, 5.) *q*

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Phosphorgehalt der Eisenerze.

Die Eisenerze der verschiedenen Gebiete haben nachstehenden Eisen- und Phosphorgehalt. Spanien: Navarra 52—55 Proc. Fe, 0,0—0,002 Proc. P; Bilbao-Campanil 54,90 Fe, 0,013 P; Sierra de Anlargo 61,2 und 0,007; Sierra de Layon 62,6 und 0,03; Mi Emiliano 61,3 und 0,016; andere Erze 62,5 und 0,004. Sierra Nevada (West) 58 und 0,055. Algier 58—62 Fe, 0,011 P. Elba: Rio 61,81 und 0,17, andere Erze 58 bis 62 und 0,0—0,008. Russland: Wissokaja 63,69 und 0,02; Blagodat 55, Puchia 50 und 1. Schweden: Gellivara 65 und 0,1; Luossavara 68—71 und 0,01; Kirunavara 61—72 und 0,03—2,8. Norwegen: Drontheim 46—58 und 0,08—0,26; Nissedal 50—60 und 1,75—2; Tomo 43—63 und 0,208—0,15. Nord-Amerika: Marquette 43,5—67,74 und 0,03 bis 0,051. Canada: Ontario 58—65 und Spur bis 0,026; Quebec 63—68 und 0,0—0,008. Neuschottland: London derry 58—60 und 0,07—0,08; Pictou 57—65 und 0,0—0,02. Ostindien: Nordostprovinzen 60—75 und 0,013—0,5; Centralprovinzen 60—71 und 0,0—0,005, Madras 65—70 Fe und Spur P. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 65.) *nn*

### Die Copper-Queen-Grube, Arizona.

Von James Douglas.

Der Verf. bespricht das Kupfervorkommen genau in geologischer Hinsicht und erläutert ausführlich die bergmännische Gewinnung. Hier sollen nur einige Einzelheiten über die Verhüttung der Erze wieder-gegeben werden. Ursprünglich verhüttete man nur oxydische Erze, später, als viel Sulfiderze auftraten, änderte man den Process. Man

schmilzt im Wassermantelofen und verbläst im Converter, dabei benutzt man keinen gewöhnlichen verticalen Converter, sondern eine horizontal liegende Form. Der Stein wird auch nicht erst umgeschmolzen, sondern von den Steinsammeltöpfen direct in den Converter abgestochen. Jeder Ofen setzt täglich 160 t Erz durch und jeder Converter (2,40 m lang und 1,5—1,8 m im Durchmesser) verbläst täglich 30—40 t Kupferstein mit 45 Proc. Cu auf Metallkupfer von über 99 Proc. Die Charge besteht aus 1500 Pfd. oxydischen Erzen, 1000 Pfd. armem thonigen Erz, 1000 Sulfiderz und 100 geröstetem Sulfiderz. Die Zusammensetzung der Charge ist: 9,1 Proc. Cu, 17,1 Proc. SiO<sub>2</sub>, 16,44 Proc. S, 29,7 Proc. Fe, 5,4 Proc. Al, 0,58 Proc. Mn, 9,2 Proc. H<sub>2</sub>O. Daneben 27 g Ag und Spuren Au in 1 t. Die fallende Schlacke enthält: 0,6 Proc. Cu, 33,8 Proc. SiO<sub>2</sub>, 1,11 Proc. CaO, 1,1 Proc. S, 37,7 Proc. Fe, 13,15 Proc. Al, 1,95 Proc. Mn und Spuren Ag. Der Koksverbrauch beträgt 12,50 Proc. der Erzcharge, er enthält über 20 Proc. Asche. Der Verf. giebt nun an der Hand von Analysen den Gang der Veränderung im Converter an; eine neue Ausfütterung hielt 4 Chargen aus. Die Ausfütterung besteht aus Quarzit und Thon. Man verbläst erst den Stein 15—30 Minuten, giesst die Schlacke ab und erhält Weissmetall, setzt noch einmal Stein nach, bläst wieder 25 Minuten, beseitigt Schlacke und Schaum und verbläst das Weissmetall auf Kupfer. Die Charge wird in 1—1½ Stunde zu Kupfer verblasen; die 4 Chargen brauchten mit den sonstigen Arbeiten 10 Std. 43 Min. und erzeugten dabei 15070 Pfd. Kupfer. Die Aenderungen in einer Charge sind folgende:

Proc.	Stein.	Schlacke.	Weissmetall.	Stein.	Schlacke.	Schaum.	Weissmetall.	Kupfer.
Kieselsäure	—	36,78	—	—	34,64	36,62	—	—
Kupfer	55,48	3,09	78,79	55,40	4,36	6,84	79,22	98,64
Eisen	21,09	45,82	0,86	21,06	48,47	43,01	0,47	0,159
Nickel	0,34	0,28	0,07	0,26	0,56	0,38	0,15	0,04
Zink	0,16	—	0,04	0,09	—	—	0,06	0,027
Blei	0,612	—	0,12	1,04	—	—	0,13	0,084
Antimon	0,021	—	0,010	0,031	—	—	0,014	0,009
Arsen	0,051	—	0,014	0,032	—	—	0,015	0,012
Selen u. Tellur	0,05	—	0,015	0,029	—	—	0,043	0,043
Schwefel	21,39	0,26	19,78	21,93	—	—	19,43	0,244
Silber	270 g <sup>*)</sup>	6 g	273 g	205 g	—	—	307 g	366 g
Gold	3,6 g <sup>*)</sup>	—	6 g	3 g	—	—	6,6 g	7,2 g

<sup>\*)</sup> Pro 1 t.

(Transact. Amer. Instit. Min. Engin, New York Meeting.)

nn.

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Bemerkungen über

### die Adhäsion des elektrolytischen Zinkniederschlags auf Stahl.

Von Sherard Cowper-Coles.

Zur Untersuchung der Adhäsion des elektrolytischen Zinkniederschlags auf Stahl unter verschiedenen Verhältnissen wurden Platten von Siemens-Martin-Stahl sorgfältig durch Kochen in einer Lösung von Aetznatron, nachheriges Eintauchen in eine 1-proc. Schwefelsäure-Lösung und Scheuern mit Sand gereinigt und dann als Elektroden in eine Lösung von Zinksulfat der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Nach dem berechneten Niederschlag von 38 mg auf 1 qcm wurde ein Theil der Platten etwa für ½ Std. in ein Vacuum gebracht, ein anderer Theil in einer gesättigten Zinksulfatlösung einem Druck von etwa 160 kg pro 1 qcm ausgesetzt, ein dritter Theil blieb zunächst ohne weitere Behandlung. Durch Zurückbiegen der Platten zeigte sich, dass bei allen drei Theilen der Ueberzug nicht adhärirte. Liess man jedoch den Strom zunächst 2½ Min. in der entgegengesetzten Richtung, als zum Niederschlagen des Zinks erforderlich ist, die Stahlplatten durchfliessen, so zeigte sich der Zinkniederschlag nach gleicher weiteren Behandlung, wie oben geschildert, als adhärirend. In fast jedem Falle konnten die Platten zerbrochen werden ohne ein Anzeichen, dass das Zink sich vom Stahle trennte. Weitere Versuche zeigten, dass wahrscheinlich die Bildung eines Oxydhäutchens beim ersten Eintauchen der Stahlplatten in die Lösung die Ursache dafür ist, dass das Zink nicht an dem Stahl adhärirt; dieses Häutchen wird durch die zunächst entgegengesetzte Stromrichtung wieder zerstört. Neutrale Zinklösungen geben bei diesem Verfahren den besten Niederschlag. (Electrician 1900. 44, 434.)

### Verbundene Salze in offenen Batterien mit Salmiak verglichen.

Von Fr. C. Overbury.

Da die Salmiaklösung in Elementen mit Kohlenelektrode unlösliches Chlorzinkammonium bildet, so hat Verf. sie durch „Federal Salt“ oder durch „Federalit“ ersetzt, zwei Salze, von denen nur angegeben wird, dass sie durch die Thätigkeit der Batterie ein lösliches Zinksulfat bilden, welches besser leitet als der Elektrolyt selbst. Eine Reihe Versuche ergaben, dass die mit verbundenen Salzen beschickten Elemente eine höhere elektromotorische Kraft und einen constanteren Strom geben, als die Salmiak enthaltenden, und keine Krystallbildung beobachten liessen. Auch zeigte die Stromstärke ein Anwachsen, sobald das Zinksulfat gebildet worden war. (Electrical World and Eng. 1899. 34, 1019.)

### Versuchsordnung zur Demonstration des Nernst-Lichtes.

Da die Herstellung der Magnesiastäbchen mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist und dieselben zur Zeit im Handel noch nicht zu

haben sind, so wird von Ernst Ruhmer folgende einfache Versuchsordnung, die jedoch nur Demonstrationszwecken dienen kann, angegeben. Als Glühstäbchen ist ein etwa ½—6 cm langes Stäbchen von einem Magnesiastiftträger eines Auer-Körpers zu benutzen. Der an beiden Enden mit einem nicht allzu dünnen Platindraht umwickelte Glühstift wird in den Secundärstrom eines gewöhnlichen Funkeninductors eingeschaltet. Durch die zunächst zwischen den Platinwindungen des Stäbchens sich bildende Flammenbogenentladung wird in kürzester Zeit der Stift zur hellen Rothgluth erhitzt, die mehr und mehr zunimmt. Der Funke geht nicht mehr um das Stäbchen, doch 10—20 Sec. brennt die Lampe mit hellster Weissgluth und mit einer Leuchtkraft von 20 bis mehreren Hundert Kerzen, je nach der Stromstärke und den Dimensionen des Glühkörpers. Als Unterbrecher benutzt man einen Wehnelt'schen oder besser einen Simon'schen Unterbrecher. (Elektrotechn. Ztschr. 1900. 21, 69.)

## Schalttafeln für elektrolytische Laboratorien zum Anschluss an Gleichstrom-Lichtleitungen.

Von Fr. Klingelfuss.

Um den Lichtstrom für elektrolytische Zwecke zu benutzen, ohne gezwungen zu sein, mit Hilfe von Rheostaten einen Theil von seiner Spannung zu vernichten, benutzt Verf. als Regulatoren Sammlerzellen, die durch den Lichtstrom auf constantem Potential erhalten werden. Jeder Stromkreis wird gewöhnlich durch zwei kleine Sammlerzellen gespeist, die mit einer Lampe sämmtlich hinter einander an die Lichtleitung angeschlossen sind. Sind sie eingeschaltet, ohne dass eine elektrolytische Zelle angeschlossen ist, so werden sie geladen. Beim Abschalten wird ein dem ihrigen gleicher Widerstand eingeschaltet. Lässt man aber während des elektrolytischen Processes die Sammler des betreffenden Kreises in Ladung geschaltet, so hat man auch während langer Dauer desselben eine ziemlich constante Spannung an den Klemmen des Sammlers. Zugleich kann man mit Hilfe eines Contactschiebers die Stromstärke reguliren. Ein aperiodisches Ampère- und Voltmeter können nach Bedürfniss in jeden Stromkreis eingeschaltet werden. Um alle diese Schaltungen übersichtlich und bequem herstellen zu können, hat Verf. eine Schalttafel construiert, deren Einrichtung näher beschrieben wird. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 382.)

d

## 17. Gewerbliche Mittheilungen.

### Verbrennungs-Ofen nach Hertz.

Die für die Verbrennung der Abfälle und Rückstände construirten Oefen haben sich in den meisten Fällen praktisch nicht bewährt oder sind in Bezug auf die Construction und den Betrieb so kostspielig und umständlich, dass ihre Anschaffung sich als unrationell erwies. Der von Hertz hierfür construirte, durch D. R. P. 97 659 geschützte Ofen dürfte allen an solche zu stellenden Anforderungen — nämlich bequeme Handhabung, geringer Raumbedarf, vollständig geräuschloser und geruchloser Betrieb, denkbar höchste Leistungsfähigkeit — genügen. Der Ofen besteht aus einem Verbrennungsschacht, der unten durch einen Chamotterost abgeschlossen ist, und dessen oberes Ende sich nach oben hin verjüngt. An die obere Oeffnung dieses verjüngten Theiles schliesst sich ein Rauchabzugscanal an, der bogenförmig nach abwärts geführt ist und in einen zum Schornstein führenden Canal einmündet. Die Roststäbe bestehen aus mit Chamotte ausgefüllten U-Eisen und sind so breit, dass sie den feinen Abfalltheilen die für die Verbrennung und Verschlackung derselben nöthige Auflagerung bieten. Zwischen den Roststäben verbleiben nur schmale Spalten, durch welche die Verbrennungsluft vermittelt einer in dem Rauchcanal angeordneten Dampfstrahlöhse angesaugt wird. Die Roststäbe sind ausserdem beweglich, so dass sie gewünschten Falls herausgezogen werden können. Der zu verbrennende Abfall wird durch einen absperrbaren Zuführungscanal eingeführt, während Asche und Schlacken durch die Spalten des Rostes in den unter dem Rost befindlichen Aschenraum fallen, von wo sie in eisernen Schlackewagen leicht abgefahren werden können. Die Verbrennung erfolgt ohne jeden Zusatz von Brennmaterial. Alle sich entwickelnden Gase werden durch den Rauchabzugscanal abgeleitet. Ein Auswurf von Funken oder Staub findet nicht statt, und daher ist eine Belästigung der Bedienung ausgeschlossen. Hervorgehoben sei, dass durch einen Verbrennungsversuch mit Cölnener Müll seitens der Behörde festgestellt worden ist, dass in einem 3-tägigen ununterbrochenen Versuche in diesem Verbrennungsofen von nur 0,82 qm Rostfläche 6120 kg Müll in 24 Stunden verbrannt worden sind, während die bekannten Hamburger Oefen laut amtlicher Feststellung auf einer Rostfläche von 3,4 qm — also 4 Mal so gross — in derselben Zeit nur 7842 kg Müll verbrannt haben. Die Rückstände betragen:

	Herbertz'scher Ofen.	Hamburger Ofen.
Schlacken	30,0 Proc.	38,8 Proc.
Asche	16,5	11,0
Zusammen	46,5 Proc.	49,8 Proc.

Die Versuche erwiesen ebenfalls die Verwerthbarkeit der Rückstände aus dem Herbertz'schen Ofen als Chaussirungsmaterial und zu anderen praktischen Zwecken.

c