Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 17. März 1900. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 22.) No. 9. Jahrgang XXIV.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

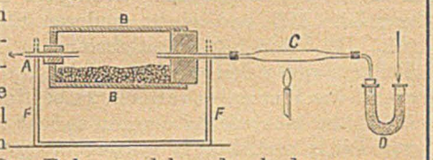
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Eine neue Vorrichtung zum Trocknen krystallisirter Salze.

Von F. H. Getman.

In der Abbildung des vom Verf. construirten Apparates stellt *B B* eine weite poröse Büchse dar, durch deren Boden in der Mitte ein Loch gebohrt ist, das für die Aufnahme eines grossen einmal durchbohrten Korkes genügt. Die Oeffnung der Büchse wird mit einem Kork verschlossen, in welchem sich in der Mitte ebenfalls ein Loch befindet. In die Korke werden Glasrohre eingeführt, und die ganze Vorrichtung kommt auf ein Gestell *F F*, das aus einem gewöhnlichen Kasten hergestellt sein kann. Das Rohr, welches durch den grossen Kork geht, wird entweder direct mit der Trockenröhre *D* oder mit *D* durch die Hartglasröhre *C* verbunden. Das Rohr *A* wird an einem Aspirator angeschlossen. Das zu trocknende Salz liegt in *B B*. Während des Luft-Durchsaugens dreht man von Zeit zu Zeit langsam die Büchse. Will man warme Luft durchsaugen, so erhitzt man die Röhre *C*. (Chem. News *1900*. **81**, 91.) γ



Gasgemisch für die elektrische Pistole.

Von H. Rebenstorff.

Zur Vermeidung von Versagern empfiehlt Verf. folgende höchst bequeme Art der Beschaffung des Gemisches und der Ladung. Man bedient sich einer gewöhnlichen Gasentwickelungsflasche mit doppelt durchbohrtem Kork und eintauchendem Trichterrohr und entwickelt in gewöhnlicher Weise Wasserstoff unter Anwendung von so viel Zink, dass ca. 1 g desselben auf je 1 l des in der Flasche befindlichen Luftvolumens kommt. Während der in kürzester Zeit erfolgenden Auflösung des Metalls bleibt die mit langem herabhängenden Kautschukrohr versehene Gasableitungsröhre unverschlossen. Das für die Explosion wohl geeignete Gasgemisch wird beim Laden mittels durch das Trichterrohr zufliessenden Wassers aus der Flasche verdrängt. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1899*. **12**, 350.) η

Verbrennungsversuche mit brennbaren Dämpfen und Gasen.

Von Anton Butovský.

Verf. demonstrirt durch eine einzige Versuchsanordnung: 1. Verbrennung von Sauerstoff in brennbaren Gasen, 2. Chemische Harmonika und 3. Explosion brennbarer, mit Sauerstoff vermengter Dämpfe. Er erwärmt in einem ziemlich weiten Probirglase einige ccm Aether und leitet nach Entzündung des Aetherdampfes an der Mündung des Probirglases durch eine gebogene unten zu einer Spitze von 1 mm Dicke ausgezogene Glasröhre Sauerstoff ein. Sobald derselbe die Aetherflamme passirt hat, brennt er in dem Aetherdampfe. Wird der Strom, wenn seine Mündung sich ca. 3 cm unter der Aetherflamme befindet, zunächst unterbrochen, darauf aber wieder für einen Augenblick mit voller Kraft strömen gelassen, so entsteht eine heftige Explosion, die man jetzt in kleinen Intervallen durch rasch aut einander folgende Unterbrechungen des Stromes mehrmals wiederholen kann, ungeachtet dessen, dass auch die Aetherflamme erloschen ist. Nähert man sich mit einer kleinen Sauerstoffflamme der Aetheroberfläche, so entstehen zuckende und durchdringende Töne, deren Höhe nicht nur von den Dimensionen des Probirglases, sondern auch von der Flammengrösse abhängig ist; hierbei entstehen reichlich Aldehyd und Essigsäure. — Auch mit Alkohol, Benzol, Petroleum u. a. können alle drei Versuche mit gleichem Erfolge wiederholt werden. Es ist dann nur rathsam, das Probirglas schief, und, wenn die Dämpfe zu schwer sind, bei den Explosionsversuchen dasselbe stets in der Nähe einer Flamme zu halten. Auf ähnliche Weise können, wenn das Probirglas mit einem Tuch umwickelt wird, gefahrlos Explosionen der Gemische von Sauerstoff mit brennbaren Gasen bewirkt werden. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. *1899*. **12**, 348.) η

Laboratoriumsmethode für continuirliche und gleichförmige Erzeugung von Acetylen und für seine Reinigung.

Von J. A. Mathews.

Bruchstücke von Calciumcarbid werden in eine weithalsige Flasche gebracht. Dieselben können vortheilhaft in einem Körbchen aus grobem Drahtnetz aufgehängt werden, wodurch das Carbid frei von Kalkrückstand bleibt und auch zeitweise herausgenommen werden kann. Das Carbid übergiesst man mit viel absolutem oder 95-proc. Alkohol und verschliesst die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Durch die eine Oeffnung desselben lässt man Wasser zutropfen, aus der anderen tritt das Gas aus. Verwendet man 95-proc. Alkohol, so dient das Wasser in demselben dazu, die Acetylenerzeugung einzuleiten und die Luft aus dem Apparate zu verdrängen. Tropft nun Wasser zu, so kommt dasselbe allmälich mit dem Carbid in Berührung, und eine stetige Acetylenentwickelung findet statt. Wenn nicht zu wenig Alkohol zugegen ist und die Entwickelung nicht zu rasch vor sich geht, so tritt keine wesentliche Temperaturerhöhung auf. Unterbricht man den Wasserzusatz, so kann man die Gasentwickelung weiter gehen lassen, bis keine Blasen mehr aufsteigen. — Zur Reinigung des so erzeugten Acetylens wird dasselbe nach Hempel und Kahl durch eine Lösung aus 15,6 Th. krystallisirtem Kupfersulfat in 100 Th. Wasser geleitet, zu welcher 5 Th. verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure zu 4 Th. Wasser) gegeben sind. Hierauf leitet man das Acetylen noch durch 1 oder 2 Thürme, welche mit groben Bimssteinstücken gefüllt sind. Diese werden nach Ullmann[1]) mit essigsaurer oder schwefelsaurer Chromsäurelösung angefeuchtet; oder man verwendet statt des 2. Thurmes eine starke schwefelsaure Chromsäurelösung. Das Acetylengas wird auf diese Weise trocken, rein und mit einem schwachen angenehmen Geruch erhalten. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900*. **22**, 106.) γ

Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl (II).[2])

Von Hanns Frhr. v. Jüptner.

3. Moleculargrössen anderer im Eisen gelöster Stoffe. Jeder Ausscheidung eines Bestandtheiles aus einer Lösung entspricht das Auftreten eines Recalescenzpunktes; bei kohlenstofffreien Legirungen des Eisens mit einem anderen Elemente wird nur ein kritischer Punkt in der Recalescenzcurve bemerkbar, dieser entspricht dann der Abscheidung dieses Elementes oder einer Verbindung desselben. Solche Legirungen sind jene mit Silicium, Phosphor und Wolfram, bei denen die Berechnung der Moleculargrösse möglich scheint. Man nimmt an, dass Phosphor im Eisen als Fe_3P, Silicium als FeSi und Fe_2Si, Wolfram als Fe_3W auftritt. Die Rechnungen werden durchgeführt an kohlenstofffreiem Stahl mit 4 Proc. Silicium (krit. Punkt bei 703° C.), mit kohlenstoffarmem Siliciumstahl (krit. Punkt 730°), Phosphorstahl (krit. Punkt 718°), Wolframstahl (krit. Punkt 718°). Die Berechnungen ergeben, dass mit Ausnahme von Ferrosilicid bei den Berechnungen nicht auf den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Eisens Bezug genommen werden darf, da sonst zu niedere Werthe erhalten werden, dass ferner bei Abscheidung von Fe_3P und Fe_3W gleichzeitig α-Eisen mit abgeschieden wird. Man erhält folgende Moleculargewichte: Fe_3C 220,0 bei 810°, 296,6 bei 720°, 611,3 bei 690°; Fe_3W 178,4 bei 739°; Fe_2Si 699,5 bei 730° und 1567,7 bei 703°; Fe_3P 625,2 bei 718°. Die Zahl der Atome im Molecül beträgt für Fe_3C 4,89 bei 810°, 6,85 bei 720°, 13,58 bei 690°; für Fe_2Si 15,0 bei 730°, 33,9 bei 703°; für Fe_3P 12,57 bei 718°; für Fe_3W 2,17 bei 739°; d. h. den Verbindungen kommen folgende Molecularformeln zu: Fe_3C bei 810°: 1,22, bei 720°: 1,71, bei 690°: 3,4; Fe_2Si bei 730°: 5, bei 703°: 11,3; Fe_3P bei 718°: 3,17; Fe_3W bei 739°: 0,54.

4. Kohlenstoffabgang bei der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung. Die Erscheinungen beim Lösen von natürlichem oder gehärtetem Stahl in Salpetersäure bringt der Verf., wie folgt, mit den mikrographischen Bestandtheilen in Zusammenhang: Entsteht eine farblose Lösung mit starker Gasentwickelung, so löst sich Ferrit und das Lösungseisen im Martensit; scheidet sich ein intensiv schwarzer Rückstand ab, so entspricht dieser dem im Martensit enthaltenen Kohlenstoffe (gelöstes Carbid und Kohlenstoff-Ionen); scheidet sich ein flockiger brauner Rückstand ab, so ist dies wahrscheinlich ein Nitroproduct des Cementits. Nach Howe's Angaben hat Verf. eine Kohlenstoffverlust-Curve gezeichnet, welche den Fehler der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung angiebt; danach ist derselbe bei niederen Temperaturen fast Null, beginnt bei 340—400° langsam, bei 550° rascher, bei 600—620° rapid zu steigen und bleibt dann constant.

[1]) Journ. Gasbeleucht. *1899*. **42**, 198, 374.

[2]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1900*. **24**, 61.

Der Kohlenstoffverlust steigt mit dem Auftreten einfacherer Carbide. Die Kohlenstoffverlust-Curve wird mit den Moleculargrössen des Eisencarbids verglichen. Aus den Studien Hogg's zieht Sauveur den Schluss, dass der Kohlenstoffverlust in constantem Verhältnisse zum Kohlenstoffgehalte des Martensits stehe. Stead nimmt an, dass im gehärteten Stahle aller über 0,8 Proc. betragende Kohlenstoff als Fe_3C vorhanden sei und die normale Färbung hervorbringe, der unter 0,8 Proc. liegende Kohlenstoff besitze nur die 0,33 Proc. C entsprechende Färbekraft. Der Verf. behauptet, dass die Bestimmung der „Carbidkohle" leicht gelinge, dass dagegen die Bestimmung der „Härtungskohle" nur brauchbare Resultate gebe, wenn ein Normalstahl von gleichem Härtungszustande dabei benutzt wird. Die Härtungskohle tritt oberhalb des kritischen Punktes als „Martensitkohle", unterhalb als „Perlitkohle" auf. Die Lösungen dieser Kohlenarten färben verschieden, und zwar ist das Verhältniss der Färbekraft von Carbid-, Perlit- und Martensit-Kohlenstoff 10 : 8 : 5, die des Gesammtkohlenstoffs ca. 9; man kann das Verhältniss der ersteren auch mit 4 : 3 : 2 bezeichnen. Aus weiteren Untersuchungen ergiebt sich, dass ausgeglühter Stahl keine Martensitkohle, aber Carbid- und Perlithärtungskohle enthält, gehärteter Stahl neben wenig Kohlenstoff des Cementitgemenges Martensithärtungskohle. Das im Perlit enthaltene Eisencarbid zerfällt durch kalte Salpetersäure in einen in der Kälte in Lösung gehenden Bestandtheil (Perlithärtungskohle) und einen, der sich erst bei 80° löst (Carbidkohle). Auffallend ist der Zusammenhang zwischen Färbevermögen und Polymerisirungsgrad der entsprechenden Carbide, da die Formeln der Carbide ebenfalls das 4-, 3- und 2-fache von CFe_3 sind. Der Verf. schlägt als Bezeichnung für die Kohlenstoffformen Bi-, Tri- und Tetrakohlenstoff vor. Man hat dann im Martensit Bikohlenstoff, im Cementit Bi-, Tri- und Tetrakohlenstoff, im Perlit Tri- und Tetrakohlenstoff. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1900.* **48**, 46, 56, 76.) *nn*

Moleculare Susceptibilität paramagnetischer Salze der Eisen-Gruppe.

Von O. Liebknecht und A. P. Wills.

Die Verf. haben nach der Methode der unmagnetischen Lösungen[3]) die moleculare Susceptibilität von 36 Salzen der Metalle: Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer gemessen. Im Allgemeinen haben sie die genügend löslichen Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrate bestimmt. Die Gesammtheit der erhaltenen Resultate ist in einer Tabelle zusammengestellt. Aus den Zahlenreihen derselben lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die moleculare Susceptibilität zeigt den bekannten Anstieg von Chrom zu Mangan und Eisen, um dann allmälich bis zum Kupfer abzufallen[4]). Sämmtliche vier Halogensalze konnten nur beim 2-werthigen Mangan, Kobalt und Nickel in einwandfreier Weise untersucht werden; es ergiebt sich hier eine regelmässige Zunahme vom Fluorid zum Chlorid mit nachfolgender Abnahme bis zum Jodid. Einfache additive oder vielmehr subtractive Beziehungen liegen dabei offenbar nicht vor. Auffallend ist die durchweg nahe Uebereinstimmung der Chloride und Nitrate, die auch für die Ferriverbindungen zutrifft, wo das Bromid, Sulfat und Oxalat bis zu 12 Proc. höhere Werthe ergeben. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 443.) *β*

Ueber einige abnormale Gefrierpunktserniedrigungen, welche durch Chloride und Bromide der alkalischen Erden hervorgerufen werden. Von Harry C. Jones und Victor J. Chambers. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 89.)

Ueber Gleichgewichtserscheinungen bei der Vertheilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak. Von W. Herz. (Ztschr. anorg. Chem. *1900.* **23**, 222.)

Bemerkung über die Dissociationswärme der Violursäure und die des Wassers. Von R. Abegg. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 393.)

2. Anorganische Chemie.

Die Reduction des Selendioxyds durch Natriumthiosulfat.

Von James F. Norris und Henry Fay.

Vor einiger Zeit haben die Verf. eine volumetrische Methode[5]) zur Bestimmung der selenigen Säure vorgeschlagen, welche auf der Reaction zwischen dieser und Natriumthiosulfat in salzsaurer Lösung beruhte. Werden concentrirte Lösungen von Selendioxyd und Natriumthiosulfat mit einander gemischt, so fällt Selen aus, und die Lösung zeigt alkalische Reaction. Der hierbei stattfindende Reductionsvorgang kann höchst wahrscheinlich durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_4O_6 + Se + 2Na_2O.$$

In verdünnten Lösungen fällt aber kein Selen aus. Das gebildete Natriumhydroxyd neutralisirt theilweise die selenige Säure, so dass die Reaction unvollendet bleibt. Ist dagegen Salzsäure vorhanden, so reagiren 4 Mol. Natriumthiosulfat mit 1 Mol. Selendioxyd. Durch Versuche wurde die für die Reaction erforderliche Menge Salzsäure festgestellt. Dieselbe hängt von der Verdünnung, dem Ueberschuss an Thiosulfat und der Dauer der Reaction ab. Bei der Feststellung der Reactionsproducte wurden die Verf. zur Annahme folgender Reactionsgleichung geführt:

$$SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O.$$

[3]) D. chem. Ges. Ber. *1899.* **32**, 3345.
[4]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 377.
[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1896.* **20**, 267.

Das hierbei gebildete Natriumselenopentathionat, dessen Anwesenheit nach den Angaben Debus'[6]) nachgewiesen wurde, konnte nicht isolirt werden, da stets Selen bei der Concentration der Lösung durch Erhitzen oder im Vacuum ausfiel, doch liess sich Natriumtetrathionat aus der Lösung abscheiden. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 119.) *γ*

Die Darstellung von reinem Tellur.

Von James F. Norris, Henry Fay und D. W. Edgerley.

Bei der Prüfung ihrer volumetrischen Methode zur Bestimmung des Tellurs[7]) wurden die Verf. zum Studium derjenigen Methoden geführt, welche zur Reinigung des Tellurs verwendet worden sind. Dabei kamen die Verf. zu der Ansicht, dass das basische Nitrat des Tellurs sich am besten zur Reindarstellung des Elementes eignen würde, da das Salz sehr leicht gut krystallisirt erhalten werden kann. Das von den Verf. nach der Methode von Klein und Morel dargestellte Nitrat bildet bisweilen 1 cm lange Nadeln und war nicht hygroskopisch. Es entsprach der Formel $Te_2O_3(OH)NO_3$. Eine Probe des Nitrates wurde 3 Mal umkrystallisirt und frei von jeder Verunreinigung befunden. In Bezug darauf, dass die zuverlässigsten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs Resultate gegeben haben, welche dasselbe in die 8. Gruppe des periodischen Systems stellen, ist trotz seiner auffallenden Aehnlichkeit mit Schwefel und Selen die Hypothese vorgebracht worden, dass das Tellur ein Gemisch aus wirklichem Tellur mit dem Atomgewicht von ungefähr 125 und einem anderen Element mit höherem Atomgewicht sei. Da keine bekannte Substanz in dem aus reinem Nitrat erhaltenen Tellur vorgefunden wurde, so nahmen die Verf. eine fractionirte Krystallisation des Elementes vor, um zu bestimmen, ob es durch diese Operation in 2 oder mehrere Substanzen zerlegt werden könne. Das Doppelbromid von Tellur und Kalium wurde über 200 Mal fractionirt krystallisirt. Um hierauf nachzuweisen, ob diese Fractionirung eine Zersetzung herbeigeführt habe, wurde das aus den Endfractionen stammende Tellur in das Nitrat wieder übergeführt. Auf diese Weise konnte eine Aenderung im Atomgewicht nicht aufgefunden werden. Die Umwandlung des Nitrates in das Oxyd scheint Resultate zu ergeben, aus welchen das Atomgewicht des Tellurs mit grosser Genauigkeit wird bestimmt werden können. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 105.) *γ*

Ueber die Zersetzung von Nickelcarbonyl in Lösung.

Von Victor Lenher und Hermann A. Loos.

Von Berthelot ist gezeigt worden, dass Nickelcarbonyl bei Zutritt von Feuchtigkeit mehr oder weniger complexe Zersetzungen erleidet. Die Verf. haben Nickelcarbonyl in mannigfachen organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol, Toluol etc. gelöst und dabei gefunden, dass die Lösungen beim Stehen unter Bildung eines grünen Niederschlages zersetzt werden. Dass derselbe durch hinzutretende Feuchtigkeit entsteht, geht daraus hervor, dass die Zersetzung rascher vor sich geht, wenn die Lösung dem Zutritt der Luft ausgesetzt ist, oder wenn feuchte Luft durch die Lösung gesaugt wird. Die abgesetzte Substanz ist von complexer Zusammensetzung und zweifellos ein Oxydationsproduct. Besonders bemerkenswerth ist eine Lösung in gleichen Theilen Wasser und Alkohol. Zunächst erhält man eine klare Lösung, in wenigen Minuten aber erstarrt sie zu einer grünen durchscheinenden Gallerte. Die Prüfung der abfiltrirten und sorgfältig getrockneten grünlichen Niederschläge ergab, dass dieselben Nickelcarbonyl und Nickelhydroxyd enthalten. Verschiedene Proben ergaben bei der Analyse nur wenig von einander abweichende Resultate, doch dürfte die Zusammensetzung des Niederschlages ungefähr der Formel $Ni(CO)_4 2Ni(OH)_2 . 4H_2O$ entsprechen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 114.) *γ*

Das Goldcarbid.

Von J. A. Mathews und L. L. Watters.

Nach der Methode von Fordos und Gélis[8]) stellten die Verf. aus Goldchlorid und Natriumthiosulfat zunächst das Auronatriumthiosulfat, $Na_3Au(S_2O_3)_2$, als einen farblosen, sehr wasserlöslichen, aber in Alkohol unlöslichen Niederschlag dar. Um zu Goldcarbid zu gelangen, wird eine wässerige Lösung des Auronatriumthiosulfates mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch die Lösung ein langsamer Strom Acetylen geleitet. Die Lösung bleibt kurze Zeit farblos, dann wird sie gelb, und schliesslich erscheint ein gelber flockiger Niederschlag. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Goldcarbid vom Silber- und Kupfercarbid, welche sich fast augenblicklich bilden. Von dem Niederschlag wird abfiltrirt, dieser mit Wasser und Alkohol gewaschen und in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. In durchaus trockenem Zustand ist das Goldcarbid, Au_2C_2, höchst explosiv bei raschem Erhitzen, durch Schlag oder selbst beim Berühren. Die Explosion erzeugt genügend Wärme, um eine Flamme entstehen zu lassen. Das Gold bleibt dabei in äusserst fein vertheiltem Zustande und schwarz gefärbt zurück. Goldcarbid wird durch Salzsäure leicht zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in seine Bestandtheile, aber Acetylen entweicht nicht. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 108.) *γ*

Darstellung von Phosphortrisulfid. Von Edm. Springer. (Pharm. Ztg. *1900.* **45**, 164.)

[6]) Journ. Chem. Soc *1888.* **53**, 278.
[7]) Amer. Chem. Journ. *1898.* **20**, 278.
[8]) Ann. Chem. Phys. *1845.* 3. Sér. **13**, 394.

3. Organische Chemie.

Ueber die Hydrirung des Succinylobernsteinsäureesters.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von R. Stollé.

Die Trennung der beim Behandeln des Succinylobernsteinsäureesters mit Natriumamalgam entstehenden Hydrirungsproducte gelingt, wenn man die vom Quecksilber abgegossene Lösung derselben mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne bringt, das so gewonnene Salzgemenge mit Alkohol und Salzsäure esterificirt und das Estergemisch der fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke unterwirft. Isolirt und beschrieben wurden: Dihydrosuccinylobernsteinsäureäthylester = Tetrahydrodioxyterephthalsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_6$, dickflüssiges Oel, wenig löslich in Wasser; der isomere Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureester schmilzt bei 128°. — Tetrahydrosuccinylobernsteinsäureäthylester = Hexahydrodioxyterephthalsäureäthylester $C_{12}H_{20}O_6$, aus Alkohol weisse Krystalle vom Schmelzp. 135—136°, etwas löslich in Wasser; mit Soda und Permanganat keine Braunfärbung. — Dihydroterephthaläthylestersäure $C_{10}H_{12}O_4$, feine seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 178—179°, in kohlensaurem Natrium löslich, durch Säuren wieder ausfällbar. — Entsprechende Methylester wurden beim Behandeln des Salzgemenges mit Methylalkohol und Salzsäure gewonnen, nämlich: Dihydrosuccinylobernsteinsäuremethylester oder Tetrahydrodioxyterephthalsäuremethylester, dickflüssiges Oel, Siedep. 211—214° unter 14 mm Druck, wenig löslich in Wasser. Tetrahydrosuccinylobernsteinsäuremethylester = Hexahydrodioxyterephthalsäuremethylester, aus Methylalkohol schöne, durchsichtige Tafeln vom Schmelzp. 187°, löslich in Chloroform. Dihydroterephthalmethylestersäure, aus Alkohol breite Nädelchen, Schmelzp. 223—224°. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 390.) β

Neue Untersuchungen über die Wirkung des Hydroxylamins auf Dehydracetessigsäure.

Von G. Minunni.

Da bisweilen durch die Constitution der Ketoxime diejenige der entsprechenden Carbonylverbindungen bestätigt wurde, so bezweckt vorliegende Arbeit, die Constitution der Dehydracetessigsäure durch diejenige ihrer Hydroxylaminderivate zu untersuchen. Nach einer neuen vom Verf. erdachten Methode wird das Oxim dargestellt, indem man auf das Keton das Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von Alkohol wirken lässt. 5 g Dehydracetessigsäure wurden in einem Mörser mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat innig gemischt, die Mischung in einem Kölbchen in 60 ccm Alkohol suspendirt und während beinahe eines Monats, unter gelegentlichem Schütteln, stehen gelassen. Nach Verlauf dieses Zeitraumes findet man eine neue rein weisse Substanz, welche in Alkohol suspendirt bleibt und Spuren von unzersetztem Hydroxylaminchlorhydrat enthält. Diese Substanz, die man auf einem Filter sammelt und aus Alkohol umkrystallisirt, ist das Monoxim der Säure und entspricht der Formel $C_8H_8O_3.NOH$, Schmelzpunkt 149—150°. Um in dieser Substanz die Anwesenheit der Oxyimidogruppe nachzuweisen, liess Verf. Benzoylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid darauf einwirken; zu seiner Ueberraschung konnte er aber kein Benzoylderivat erhalten. Mit Essigsäureanhydrid wurden, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei bei 124—125° bezw. 150—151° schmelzende Derivate erhalten, deren Zusammensetzung der Formel eines Anhydrids $C_8H_8O_3{=}NOH - H_2O$ entspricht. Die von dem Oxim abfiltrirte Flüssigkeit enthält ein Dioxim der Dehydracetessigsäure $C_8H_8O_2(NOH)_2$, welches nicht beständig ist und sich unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das entsprechende, bei 167—168° schmelzende, schön krystallisirende Anhydrid $C_8H_8O_3N_2$ verwandelt. Die Bildung dieser Substanz spricht für die Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen in der Dehydracetessigsäure. (Gazz. chim. ital. *1899.* **29**, 2. Vol., 452.) ζ

Rhodeose, eine neue Methylpentose.

Von Votoček.

Durch Hydrolyse des Convolvulins (Rhodeoretins) bezw. der Convolvulinsäure entsteht neben einer unlöslichen Säure ein Gemisch von 1 Mol. Glykose und 2 Mol. des neuen Zuckers, der durch Vergähren der Glykose leicht für sich erhalten werden kann, und, aus dem Methylphenylhydrazon freigemacht, in feinen Nadeln krystallisirt. Die Rhodeose ist leicht löslich in Wasser, gährungsunfähig, zeigt etwa $[\alpha]_D = +36^0$ und giebt bei der Salzsäure-Destillation viel Methylfurol. Das Phenylosazon bildet schön gelbe Krystalle vom Schmelzp. 170° und ist in kaltem und heissem Aceton leicht löslich; das Diphenylhydrazon krystallisirt aus siedendem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzp. 199°, hat die Formel $C_{18}H_{22}N_2O_4$, ist auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und lässt sich weder mit Salzsäure noch mit Benzaldehyd glatt spalten. Eine dem Chinovit analoge Aethyl-Rhodeose wird nur in kleiner Menge erhalten, zeigt etwa $[\alpha]_D = +30^0$ und verkohlt schon bei 100°. (Böhm. Ztschr. Zucker-Ind. *1900.* **24**, 248.) λ

Untersuchung einiger Glykoside.

Von Votoček.

Weder Furol noch Methylfurol liefern bei der Salzsäure-Destillation die Glykoside Aesculin, Arbutin, Apiin, Gratiolin, Jalapin, Ononin, Phloridzin, Syringin; geringe Mengen, die vielleicht von Verunreinigungen der amorphen Substanzen herrühren, geben Saponin und Cyklamin. Grössere Mengen, die auf Methylpentosen hindeuten, erhält man aus Chinovin, Hesperidin, Convolvulin, Solanin und Xanthorhamnin, welches letztere als zweiten Zucker Galaktose abspaltet. (Böhm. Ztschr. Zucker-Ind. *1900.* **24**, 239.)

Betreffs des Xanthorhamnins scheint dem Verf. die ausführliche Arbeit Tanret's entgangen zu sein, in der u. a. die Galaktose als Spaltungsproduct nachgewiesen wurde. λ

Acetylirung mit Essigsäureanhydrid in wässeriger Lösung.

Von Joh. Pinnow.

Hinsberg[9]) hat das Essigsäureanhydrid zur Acetylirung aromatischer Basen in wässeriger Lösung oder Suspension verwendet. Nach den Versuchen des Verf. ist es nun nicht nöthig, wie Hinsberg vorschreibt, unter Eiskühlung zu arbeiten und das $1^1/_2$-fache bis Doppelte der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid zu nehmen; auch die Isolirung der freien Basen lässt sich umgehen, wofern man der Lösung des Chlorhydrates die zur Bindung der Salzsäure nöthige Menge Natriumacetat beimischt. Soll z. B. das mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reactionsproduct eines Nitrokörpers in sein Acetylderivat übergeführt werden, so wird die vom Zinn befreite Lösung bis auf einen kleinen Rest eingedampft, mit Soda neutralisirt, eine gesättigte Natriumacetatlösung in berechneter Menge und gleich darauf unter gutem Schütteln der Lösung Essigsäureanhydrid zugegeben. Für die Berechnung des Natriumacetats möge angenommen werden, dass 85 Proc. der nach der Theorie erhältlichen Menge Chlorhydrat sich in Lösung finden. Asymmetrische Triamine der Benzolreihe binden nur 2 Mol. Salzsäure und benöthigen nur 2 Mol. Acetat. Die Ausbeuten sind befriedigend. — Die Methode eignet sich auch zur Darstellung des α-Acetnaphthalids. Verf. weist noch auf die überraschende Erscheinung hin, dass Anilinchlorhydrat acetylirt wird — also unter Freiwerden von Salzsäure — und selbst ein erheblicher Ueberschuss von dieser die Acetylirung nicht gänzlich verhindert. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 417.) β

Ueber die Umlagerung von Imidoestern.

(Zweite Mittheilung.[10]))

Von Henry L. Wheeler.

Verf. findet, dass die Imidoester Pinner's langsam reagiren; selbst bei gewöhnlicher Temperatur geben dieselben mit Methyl- und Aethyljodid Alkylamide. Bei den Benzimidoestern treten beständig neben dem Alkylamid Benzamid und Benzonitril auf. In den niedrig siedenden Antheilen des Reactionsproductes wurde eine Substanz in kleiner Menge beobachtet, welche beim Destilliren den Geruch nach einem Amid verbreitete. Mit Isobutyljodid entstanden als Hauptproducte Benzamid und Isobutylen. Im Allgemeinen ist die Hauptreaction von Methyl- und Aethyljodid folgende:

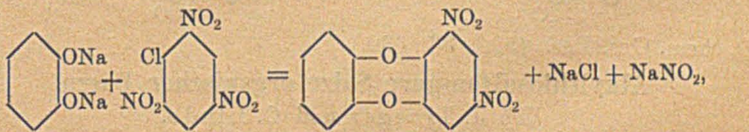
$$C_6H_5C{<}^{NH}_{OC_4H_9} + CH_3J = C_6H_5C{<}^{NHCH_3}_{O} + C_4H_9J.$$

Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Benzimidoäthylester konnte das gesuchte Diäthylbenzamid nicht aufgefunden werden. Neben anderen Reactionen finden 3 Hauptreactionen statt, wenn die acyklischen Imidoester mit den niederen Alkyljodiden behandelt werden: a. Uebertragung der Alkylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff; b. Bildung von Jodwasserstoff, welcher mit unverändertem Imidoester ein primäres Amid giebt (Benzamid); c. Zersetzung des Imidoesters in Nitril und Alkohol. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 135.) γ

Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzcatechin in Gegenwart von Alkalien.

Von H. W. Hillyer.

Analog der Reaction Turpin's[11]), welcher aus molecularen Mengen Pikrylchlorid und o-Amidophenol bei Zusatz von 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung Dinitrophenoxazin erhalten hatte, versuchte Verf., 1 Mol. Pikrylchlorid auf 1 Mol. Brenzcatechin bei Anwesenheit von 2 Mol. Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen. Auf diese Weise entstand ein dichter, gelber, körniger Niederschlag. Das Rohproduct schmelz bei 191—192,5°. Aus heissem Eisessig schied sich der Körper in citronengelben Sphärolithen vom Schmelzp. 192—192,5° ab. Durch Sublimiren erhielt Verf. schön citronengelbe Blättchen. Auf Grund der analytischen Resultate, und da sich bei der Reaction Natriumchlorid sowie -nitrit gebildet hatte, wird man folgenden Gang der Reaction annehmen dürfen:



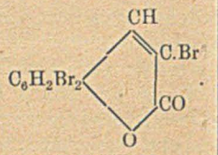
so dass das Condensationsproduct 1,3-Dinitro-o-diphenylendioxyd ist, oder in Uebereinstimmung mit Phenoxazin und Phenthiazin als Dinitrophenoxazen bezeichnet werden kann. Verf. wünscht, das Studium weiterer Derivate sich vorzubehalten. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 125.) γ

[9]) D. chem. Ges. Ber. *1890.* **23**, 2962; Chem.-Ztg. Repert. *1890.* **14**, 337.
[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 110.
[11]) Journ. Chem. Soc. *1891.* **59**, 714.

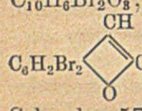
Ueber Tribromcumarin und einige Derivate desselben.

Von H. Simonis und G. Wenzel.

Erhitzt man Cumarin oder auch Cumarilsäure (Cumaron-α-carbonsäure) nach Art der Ueberführung des Furfurols in Mucobromsäure[12]) in wässeriger Suspension mit überschüssigem Brom, so wird der Cumalinkern gesprengt, und es resultirt grösstentheils Bromanil, neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure. Bei kürzerer Einwirkung und Anwendung von etwa 3 Gew.-Th. Brom auf Cumarin im offenen Kolben ohne Rückfluss oder dauernden Bromzusatz erhielten die Verf. eine aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 196°, die sich als 3-fach gebromtes Cumarin erwies. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurden silberglänzende Blättchen erhalten, die sich als das Kaliumsalz einer Dibromcumarilsäure erwiesen. Hiernach hat das Tribromcumarin die folgende Constitution:



Die Verf. beschreiben weiter noch folgende Derivate: Dibromcumarilsäure, $C_9H_4Br_2O_3$, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 276°; Dibromcumarilsäuremethylester, $C_{10}H_6Br_2O_3$, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 151°; Dibromcumaron

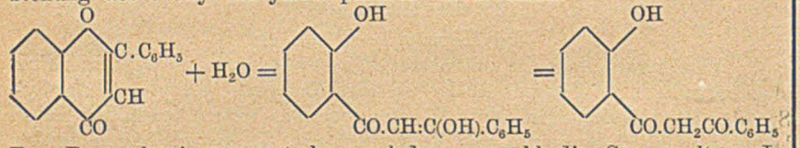


lange, farblose Nadeln von eigenthümlichem Geruch und Schmelzp. 57,5°, Siedep. 278—280°; Dibromcumarondibromid, $C_8H_4BrO_4$, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 108°; Dibromaminocumarsäureamid, $C_9H_8Br_2O_2N_2$, Schmelzp. 184°. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 421.) β

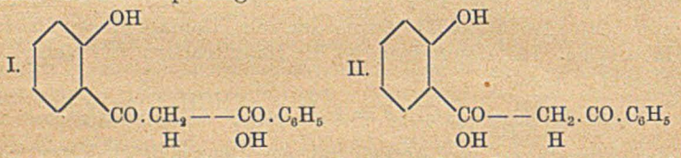
Ueber den Aufbau des Flavons aus seinen Spaltungsproducten.

Von St. v. Kostanecki und J. Tambor.

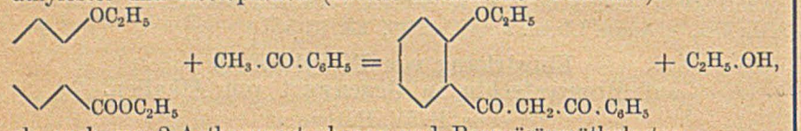
Die Alkalispaltung von Flavonderivaten verlaufen nach Kostanecki in der Weise, dass zunächst der γ-Pyronring unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser an derjenigen Stelle, an der das ätherartig gebundene Sauerstoffatom steht, gesprengt wird. Beim Flavon selbst ist hiernach die Entstehung des *o*-Oxybenzoylacetophenons anzunehmen.



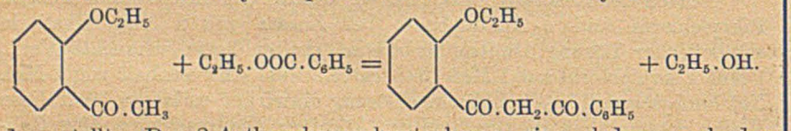
Der Benzoylessigsäurerest kann alsdann sowohl die Säurespaltung I, als auch die Ketonspaltung II erleiden:



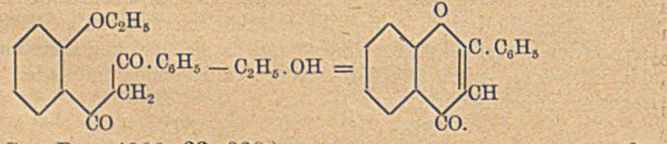
und bei der ersteren *o*-Oxyacetophenon neben Benzoësäure, bei der letzteren Salicylsäure neben Acetophenon liefern. — Es ist nun den Verf. gelungen, das Flavon sowohl aus den Producten der Säurespaltung als auch aus denjenigen der Ketonspaltung aufzubauen. Sie haben nämlich das *o*-Aethoxybenzoylacetophenon sowohl aus Aethylsalicylsäureäthylester und Acetophenon (mittels metallischen Natriums):



als auch aus 2-Aethoxyacetophenon und Benzoësäureäthylester:



dargestellt. Das 2-Aethoxybenzoylacetophenon ging alsdann nach der Methode von Emilewicz, Kostanecki und Tambor in Flavon über:



(D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 330.) β

Alkylthiosulfonsaure Salze organischer Basen.

Von J. Troeger und O. Linde.

Diese Salze wurden dargestellt durch Umsetzung salzsaurer organischer Basen mit alkylthiosulfonsauren Alkalisalzen. Es wurden benzol-, *p*-toluol-, α-naphthyl- und β-naphthylthiosulfonsaure Salze mit Salzen organischer Basen umgesetzt, wobei prächtig krystallisirende, meist sehr schwer lösliche Salze erhalten wurden. — *p*-Toluolthiosulfonsaures Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 . C_7H_7SO_2SH + H_2O$ wird aus einer Lösung von Berberinhydrochlorid durch *p*-toluolthiosulfonsaures Kalium als chromgelber Niederschlag gefällt, der aus viel heissem Wasser in schönen Krystallen erhalten wird. — β-Naphthalinthiosulfonsaures Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 . C_{10}H_7SO_2SH$, analog erhalten, krystallisirt in Nadeln. — Das entsprechende α-Salz entsteht als gelbe Fällung. — *p*-Toluolthiosulfonsaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 . C_7H_7SO_2SH$ entsteht als weisse Fällung, die beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser feste compacte Salze liefert. (Arch. Pharm. *1900.* **238**, 4.) *s*

[12]) D. chem. Ges. Ber. *1899.* 32, 2084.

Diazocoffeïn.

Von M. Gomberg.

Obgleich Coffeïn gewöhnlich als eine aliphatische Verbindung angesehen wird, so verhält es sich in vielen seiner Reactionen mehr wie eine aromatische Substanz. Amidocoffeïn, welches die Amidogruppe am tertiären Kohlenstoffatom sitzen hat, giebt eine sehr unbeständige Diazoverbindung. Sie konnte bisher nur in Lösung erhalten werden, und selbst da nur ohne Zersetzung bei niederer Temperatur. Mit aromatischen Phenolen und Aminen vereinigt sich die Diazoverbindung sehr leicht und bildet ganz beständige, schön gefärbte Azofarbstoffe von intensiver Färbekraft. Beschrieben werden Coffeïnazophenol, Coffeïnazodimethylanilin, Coffeïnazophenylendiamin und Coffeïnazo-β-naphthol. Diazocoffeïn kuppelt auch mit aliphatischen Körpern, z. B. mit Acetessigester und der freien Säure, ihren Homologen, mit Nitroäthan, Nitropropan etc. Der aus Diazocoffeïn und Acetessigsäure erhaltene Körper ähnelt in seinem Verhalten ungemein den Formazylverbindungen, aber die Analyse führt eher zu einem Disazokörper $C\begin{cases}COCH_3\\ N:N.C_8H_9N_4O_2\\ N:N.C_8H_9N_4O_2\\ COOH\end{cases}$. Auch Propyl- und Benzylacetessigsäure vereinigen sich mit Diazocoffeïn zu Disazokörpern auf Kosten der Acetylgruppe. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 51.) γ

Zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren. Von G. Frerichs und H. Beckurts. (Arch. Pharm. *1900.* **238**, 9.)

Die Doppelhaloide des Antimons mit Anilin und den Toluidinen. Von Howard H. Higbee. (Amer. Chem. Journ. *1900.* **23**, 150.)

Zur Aufklärung der Wurtz-Fittig'schen Synthese. 4. Mittheilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natrium. Von M. Weiler. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 334.)

Ueber die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins. Von Emil Fischer und Adolf Windaus. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 345.)

Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins. Von E. Vongerichten. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 352.)

Ueber die Reaction des Dimethylpiperidins mit Halogenen. Von Richard Willstätter. Hierüber ist bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung“[13]) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 365.)

Zur Kenntniss des Cotarnins. Von Martin Freund. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **24**, 380.)

Stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine. Von Edgar Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 426.)

Ueber die Constitution der Naphthoylbenzoësäure, des Naphthanthrachinons und Naphthanthracens. Von S. Gabriel und James Colman. (D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 446.)

Ueber einige neue Aldazine und über deren Verhalten gegen Benzoylchlorid. Von G. Minunni und C. Carta-Satta. (Gazz. chim. ital. *1899.* **29**, 2. Vol., 467.)

Analytische Untersuchungen über Camphorsäure. Von L. Balbiano. (Gazz. chim. ital. *1899.* **29**, 2. Vol., 490.)

4. Analytische Chemie.

Bemerkung zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs nach Schloesing's Methode.

Von C. Davidson.

Verf. beschreibt einen Apparat, dessen Princip ist, den de Koninck'schen Quecksilbertrog und grossen Wassercylinder durch ein modificirtes Schiff'sches Nitrometer zu ersetzen, welches handlicher ist. (Chem. News *1900.* **81**, 97.) γ

Vereinfachte Methode der Phosphorsäure-Bestimmung mittels Molybdänlösungen.

Von J. Hanamann.

Verf. bespricht zunächst die Umständlichkeit der eingebürgerten Molybdänmethode und empfiehlt daher, die Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid zu bestimmen. Er sowie Neumann haben gezeigt, dass es mit der gewöhnlichen Maercker'schen Molybdänlösung, nachdem man ihr etwas Ammoniak zugefügt hat, gelingt, auf kaltem Wege durch kräftiges ½-stündiges Ausrühren bei gewöhnlicher Temperatur sämmtliche Phosphorsäure zu fällen. Doch erreicht man die Ausfällung schneller, wenn man eine etwas salpetersäurereichere Molybdän-

[13]) Chem.-Ztg. *1900.* 24, 146.

lösung verwendet und das Fällen und Ausrühren bei 40° C. vornimmt. In 10 Minuten ist der Niederschlag selbst aus eisenreichen Flüssigkeiten vollkommen ausgeschieden, in einem Zustande, in dem er an der Glaswand nicht festhaftet und sich leicht und gut filtriren lässt. Der Niederschlag wird mit salpetersaurem Ammon ausgewaschen und hat dann einen constanten Gehalt an Phosphorsäure, nämlich 3,607 Proc. Durch gelindes Glühen lässt sich das Ammonphosphormolybdat ohne Verlust von Phosphorsäure in eine blau-schwarze Verbindung überführen, die ebenfalls eine constante Zusammensetzung hat. Meineke hat gezeigt, dass dieses Glühproduct (Mo = 95,9, P = 30,96, O = 15,96) $24MoO_3 + P_2O_5$ ist, welchem ein Phosphorsäuregehalt von 3,94495 entspricht. Eine der heikelsten Operationen ist nur das Glühen, der Niederschlag muss möglichst gleichartig erhitzt und nicht überhitzt werden. Verf. verwendet die Wagner-Stutzer'sche Molybdänlösung (150 g molybdänsaures Ammon, 400 g Ammonnitrat, die Flüssigkeit mit 2 l Wasser verdünnt und diese Lösung in 1 l Salpetersäure von 1,19 specif. Gewicht gegossen), die beim Erwärmen bis auf 40° C. noch keine Molybdänsäure abscheidet. 25 ccm Phosphatlösung werden mit 50 ccm Molybdänlösung versetzt, sehr langsam bis auf 40° C. erwärmt und 10 Min. ausgerührt. Dann wird filtrirt, der Niederschlag mit saurem Ammonnitrat und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Anstatt des von Woy eingeführten Factors von 0,03944 schlägt Verf. vor, den von 0,03946 zu nehmen, da dann noch genauere Zahlen erhalten werden. Die angeführten zahlreichen Beleganalysen stimmen sehr gut überein. — Zum Schluss hat Verf. noch eine Tabelle aufgestellt, welche die dem gewogenen Phosphormolybdänanhydrid entsprechende Phosphorsäuremenge auf 6 Decimalen angiebt. (Ztschr. landw. Versuchsw. Oesterr. *1900*. **3**, 53.) ω

Bestimmung der in 2-proc. Citronensäure löslichen Phosphorsäure.

Von Herzfeld.

Den in seiner jüngsten einschlägigen Publication erhobenen Einwand gegen die Verbandsmethode der Versuchsstationen zieht Verf. zurück, da ihm gewisse, erst in jüngster Zeit veröffentlichte Vorschriften betreffs der Ausführung dieser Methoden nicht bekannt gewesen waren. (Ztschr. Zucker-Ind. *1900*. **50**, 77.) λ

Rasche Methode zur Gehaltsbestimmung des Thones in Erden.

Von F. Poquillon.

Man bringt in eine kleine Porzellanschale 10 g der auf Thon zu untersuchenden Erde und vermengt sie durch Verreiben mit dem Finger an der Wand der Schale tropfenweise mit ungefähr 25 ccm Wasser, bis ein dünner Brei entstanden ist. Diesen Brei lässt man in ein Gefäss von 150 ccm Inhalt fliessen und giebt 100—120 ccm Ammoniumchloridlösung (1 g in 1 l) hinzu. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe lässt man 5 Min. lang absitzen und decantirt hierauf die Flüssigkeit in ein 1 l-Gefäss. Dieses Auswaschen mit Ammoniumchlorid setzt man so lange fort, bis die Flüssigkeit klar ist. Für die an Thon reichsten Erden ist ein 6—8-maliges Auswaschen erforderlich. Der Rückstand wird endlich mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Gewicht giebt die Gesammtmenge des Sandes an. Die abgegossene trübe Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um den Kalk in Lösung zu bringen und das Coaguliren des Thones zu beenden. Wenn sich dieser abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar ist, was ca. 2—3 Std. dauert, wird der Bodensatz auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. (Bull. Soc. Chim. *1900*. 3. Sér. **23**, 115.) γ

Gehaltsbestimmung des Glycerins in den Fetten und Seifen.

Von Ferdinand Jean.

Zur Gehaltsbestimmung des Glycerins in Waschseife oder Schmierseife löst Verf. 10 g der Seife in heissem Wasser und fällt die Seifenlösung durch conc. Zinksulfatlösung, welche er vorsichtig so lange zugiebt, bis kein Niederschlag mehr sich bildet. Hierauf wird filtrirt, um die Seife vom unlöslichen Zink zu trennen, welches man mit heissem Wasser auswäscht. Das Filtrat und die Waschwässer werden mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt und in einem Kolben auf dem Sandbade abgedampft. Wenn nur noch 2—3 ccm Flüssigkeit im Kolben vorhanden sind, führt man die Wägung des Glycerins nach dem Verfahren Laborde's aus. Zu diesem Zweck giebt man in den Kolben 5—6 ccm conc. Schwefelsäure und schliesst den Kolben mit einem Gummistopfen. Dieser trägt ein offenes dünnes Rohr von 50 cm Höhe. Man erhitzt nun auf dem Sandbade bis gegen 150° C. Die Masse wird schwarz und entwickelt weisse Dämpfe von Wasser und schwefliger Säure, die Temperatur steigt bis gegen 200° und hält sich ungefähr auf dieser Höhe. Wenn die verkohlte Masse auf der Säure schwimmende Klümpchen bildet, entfernt man das Feuer, lässt erkalten, giebt in den Kolben 5 ccm zur Hälfte verdünnte Salzsäure und erhitzt von Neuem auf dem Sandbade, bis wiederum weisse Dämpfe auftreten. Nach dem Erkalten giesst man ungefähr 100 ccm Wasser in den Kolben, erhitzt zum Kochen und filtrirt durch ein glattes Filter. Die zurückbleibende Kohle wäscht man zur Entfernung der Säure mit kochendem Wasser aus. Hierauf durchstösst man das Filter, spült mit heissem Wasser die Kohle in eine gewogene Platinschale, giebt einige Tropfen Ammoniak hinzu und verdampft den Ueberschuss an Wasser im Ofen oder auf dem Sandbade. Der trockene Rückstand wird bis nahe zur Rothgluth erhitzt und dann gewogen. Das Gewicht der erhaltenen Kohle giebt mit 2,56 multiplicirt das Gewicht des Glycerins. — Um das Glycerin in einem Oele, Talg oder Fett zu bestimmen, verseift man 10 g mit Natriumoxyd und Alkohol, nimmt die trockene Seife mit Wasser auf und führt die Gehaltsbestimmung des Glycerins nach dem eben beschriebenen Verfahren aus. (Rev. Chim. ind. *1900*. **11**, 34.) γ

Bestimmung der Reinheit des Rübensaftes nach Krause.

Von Feldges.

Nach Krause wird bekanntlich das 4-fache Normal-Gewicht (104,2 g) feinen Rübenbreies in einen Kolben mit Marke bei 402,8 ccm gebracht, worauf man mit heissem Wasser nachspült, auf ca. $^4/_5$ des Volumens mit Wasser füllt, unter öfterem Schwenken 5 Minuten in ein 90° heisses Wasserbad setzt, den (erst dichten, dann sich rasch lockernden) Schaum mit Aether niederschlägt, mit heissem Wasser etwas über die Marke auffüllt, im Wasserbade digerirt (bei feinem Brei 5 Minuten), abkühlt, mit kaltem Wasser bis zur Marke einstellt und durch ein feines, unten geschlossenes Centrifugensieb (als Trichter gestaltet) abfiltrirt. Man bringt das klare Filtrat in einen 200—300 ccm fassenden Cylinder und spindelt es mit Krause's Spindel: diese ist eine Spindel mit Thermometer und Temperaturcorrection und enthält in ihrem flachen Stengel zwei Scalen; die eine giebt, wie üblich, die Brix-Grade der verdünnten Lösung an, die andere (empirisch graduirte) aber reducirte Brix-Grade, die der löslichen (scheinbaren) Trockensubstanz des ursprünglichen Rübenbreies (auf das Normal-Gewicht bezogen) entsprechen. Man liest also direct die Brix-Grade des ursprünglichen Rübensaftes ab, und wenn man dann 100 ccm des Saftes wie gewöhnlich polarisirt, kann man die Reinheit der Rübe in wirklich zutreffender Weise berechnen. Versuche bestätigen, dass Krause's Methode in der That vortrefflich und der grössten Beachtung werth ist; sie erfordert aber feinen Brei, den man am besten auf Perner's Reibe herstellt, die ihn so fein liefert, dass er anscheinend auch ohne Bleiessigzusatz den Rübensaft während der Digestion vollständig abgiebt. (Ztschr. Zucker-Ind. *1900*. **50**, 209.) λ

Rübenuntersuchung nach Krause.

Von Stift.

Krause's Methode (heisse wässerige Digestion des 4-fachen Normalgewichtes Rübenbrei in einem entsprechenden Kolben, Spindelung des abgekühlten, durch Centrifugensieb filtrirten Saftes mit Krause's neuer Spindel, Polarisation, Berechnung des Quotienten und der Werthzahl) hat sich, bei sorgfältiger Entlüftung des Rübenbreies, als einfach, bequem und genau erwiesen, und erscheint geeignet, die Betriebscontrole in praktischere und rationellere Bahnen zu lenken. Zu bemerken bleibt aber, dass allen gegentheiligen Angaben zum Trotze, die heisse wässerige Digestion oft merkliche Differenzen gegenüber der warmen alkoholischen Digestion und Extraction giebt; bei gesunden normalen Rüben sind die Unterschiede allerdings gering und schwanken zwischen ± 0,10 bis ± 0,30 Proc., bei abnormen Rüben (gefrorenen, kranken etc.) erreichten sie aber in 8 genau untersuchten Fällen + 0,67 bis + 0,90 Proc., und zwar gab die wässerige Digestion stets mehr Zucker an. Da nun solche Rüben keineswegs sofort und äusserlich sicher erkannt werden können, bleibt entschieden in der Anwendung der wässerigen Digestion grössere als die jetzt meist übliche Vorsicht geboten. (Oesterr. Ztschr. Zucker-Ind. *1900*. **28**, 793.) λ

Nyssen's Modification der Rübenanalyse.

Von Pellet.

Verf. bezeichnet diese jüngst erwähnte Abänderung als zulässig, jedoch als völlig überflüssig und zeitraubend. (Sucr. indig. *1900*. **55**, 227.) λ

Viscositätsbestimmung von Zuckersäften.

Von Gröger.

Verf. will die von Claassen vertretenen Anschauungen keineswegs verwerfen, hält aber die seinigen für die von ihm in Betracht gezogenen Verhältnisse ebenfalls für richtig. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1900*. **28**, 801.) λ

Quantitative Zuckerbestimmungen mit dem Eintauchrefractometer.

Von Jul. A. Grober.

Der von Zeiss construirte Apparat wird eingehend beschrieben, dann werden einige praktische Anwendungen vorgeschlagen. Wird zuckerhaltiger Harn vor und nach der Vergährung durch das Instrument beobachtet, so ergiebt die abgelesene Differenz, durch 2,9 dividirt, den Procentgehalt an Zucker. Auch den Eiweissgehalt kann man bestimmen, indem man den Harn vor und nach der Ausfällung in essigsaurer Lösung beobachtet. Die Differenz, dividirt durch 0,3, ergiebt die Prom. Eiweiss. Auch zur Herstellung und Controle von Normallösungen wird der Apparat empfohlen. (Centralbl. inn. Med. *1900*. **21**, 201.) *sp*

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die chemische Zusammensetzung und der Nährwerth der Gerste und ihrer Producte. V. Brot.

Von A. Nikitin.

Die Untersuchung hatte folgenden Gang: Die mikroskopische Untersuchung wurde nach Stefanowski ausgeführt: 2—4 g zerkleinertes,

aber nicht zu Pulver verriebenes Brot wurden mit 20 ccm Wasser und 5 ccm Salpetersäure begossen, 3—4 g chlorsaures Kalium zugesetzt und 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, alsdann 12 bis 15 Min. gekocht. Nach dem Absetzen wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann mikroskopirt. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften bezieht sich auf Form, Farbe, Geschmack, Geruch, Gewicht, Beschaffenheit der Rinde, Elasticität und Feuchtigkeit. Die Acidität wurde nach Lehmann bestimmt und in Graden ausgedrückt, welche Zahl die ccm $\frac{n}{1}$-Natronlauge angiebt, die zur Neutralisation der Säure in 100 g Brot (ohne Rinde) nöthig sind. Zur Wasserbestimmung wurde nach Lehmann ein Stück genommen, in dem die Rinde zum Weichen in annähernd demselben Verhältniss steht, wie im ganzen Brot. Das Stück Brot von 100 g wird gewogen, alsdann erst zerkleinert, anfangs an der Luft und dann erst bei 100° getrocknet. Stickstoff wurde in 1 g nach Kjeldahl-Argutinski bestimmt, als Indicator diente Cochenille. Der Eiweissstickstoff wurde nach Stutzer bestimmt: 1 g Brot wurde mit 100 ccm kochendem Wasser $^1/_2$ Std. im Dampfbade erhitzt, im Auszug mit Kupfer das Eiweiss gefällt und der Stickstoff wie gewöhnlich bestimmt und mit dem Factor 6,25 die Eiweissmenge berechnet. Fett wurde in 10 g durch 8 bis 10-stündige Extraction im Soxhlet mit Aether ermittelt. Die Cellulose wurde nach Henneberg-Holdefleiss bestimmt: 5 g getrocknetes Brot wurden mit 1,25-proc. Schwefelsäure und ebenso viel Natronlauge und zwischen und nach beiden Operationen 2 Mal mit Wasser ausgekocht. Der Zucker wurde nach Allihn gewichtsanalytisch festgestellt. Die Analyse des Gerstenbrotes ergab:

	Mittel aus käuflichem Brote.	Mittel aus 10 verschiedenen Backversuchen aus demselben Mehle.
Acidität	6,64°	6,73°
Essigsäure	0,395	0,41
Wasser	37,985	42,42
Stickstoff	1,409	1,12
Eiweiss	8,822	7,02
Fett	0,247	0,53
Cellulose	0,722	1,02
Asche	1,021	1,73
Nichtstickstoffhaltige Körper	—	41,31
Zucker	—	3,56

(Westnik obschtsch. gigieni *1899*, 1526.) *a*

Ueber die Ranzigkeit der Fette.

Von Iskar Nagel.

Bei der Untersuchung ranzig gewordener Fette stellte Verf. folgende Substanzen in wechselnden Mengen fest: 1. Freie Fettsäuren, gesättigte und ungesättigte; 2. Hydroxysäuren der Fettsäurereihe; 3. Lactone und Anhydride der Fettsäuren; 4. Alkohole, wie Butyl-, Amyl-, Caproyl-und Caprylalkohol; 5. Ester gesättigter, ungesättigter Säuren und von Hydroxysäuren der Fettsäurereihe mit höheren, bisweilen mit mehrbasischen Alkoholen, wie mit Butyl-, Caproyl-, Caprylalkohol etc., Glykol etc. 6. Aldehyde: gesättigte, wie Buttersäurealdehyd, Caproyl-, Caprylsäurealdehyd etc., und ungesättigte, wie Akroleïn und Oenanthaldehyd; 7. Acetale als esterartige Verbindungen der genannten Aldehyde und Alkohole; 8. Terpene. — Verf. giebt folgende praktische Methode zur Reinigung ranziger Fette und Oele an: Das frisch abgepresste, extrahirte oder bereits mit Schwefelsäure gereinigte Fett oder Oel wird erhitzt und mit einer conc. Lösung von Wasserglas vermischt, wobei die verwendete Menge von der vorhandenen freien Säure abhängt. Hierauf filtrirt man von dem schweren Niederschlage ab, welcher sich am Boden abgesetzt hat. Das Oel wird nun mit verdünnter Schwefelsäure ca. 6 Std. lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure von dem Oele abgeschieden, und dieses wäscht man wieder mit Wasserglaslösung. Darauf wird das Oel zu $^1/_4$ seines Gewichtes mit einem Gemische aus einer conc. Natriumcarbonatlösung und Kalkmilch (1:1) vermengt und mehrere Stunden erhitzt. Bei diesem Verfahren wird eine sehr kleine Menge Oel verseift. Die gebildete Seife fällt nieder. Das kalt filtrirte Oel wird hiernach mit $^1/_4$ seines Gewichtes conc. Natriumbisulfitlösung erhitzt. Die wässerige Lösung wird nach dem Erkalten vom Oel abgeschieden, und dieses destillirt man mit Dampf, dessen Temperatur allmälich gesteigert wird. Zum Schlusse lässt man das Oel in einem Kohlensäurestrom abkühlen. (Amer. Chem. Journ. *1900*. **23**, 173.) *γ*

6. Agricultur-Chemie.

Wirkung starker Stickstoffdüngung für Samenrüben.

Von Wilfarth.

Dass eine solche Düngung, wie angegeben worden ist, einen verschlechternden Einfluss auf die Nachkommen ausübe, konnte nicht nachgewiesen werden, und da auch die praktischen Erfahrungen der Züchter in gleicher Richtung liegen, so ist kein Grund vorhanden, die bisherigen Düngungsarten für Samenrüben abzuändern. (Ztschr. Zuckerind. *1900*. **50**, 58.) *λ*

Ueber Rüben-Vegetationsversuche und Rüben-Herzfäule.

Von Wilfarth und Wimmer.

Die Fortsetzung der Culturversuche nach Hellriegel's Methode hat den Verf. neue, höchst interessante Resultate ergeben, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muss. Alle Erfahrungen bestätigten, dass die Rübe sehr schwierig zu cultiviren und ausserordentlich empfindlich ist, und dass jeder ungünstige Factor auf Quantität und Qualität der Ernte sogleich sehr merklich einwirkt, sowohl auf Zuckergehalt und Reinheit, als auch auf den Stickstoffgehalt und speciell auf den Gehalt an Amidstickstoff; bei jedem Zuviel oder Zuwenig von Wasser, Stickstoff oder Kali leidet die Rübe sogleich erheblich, und besonders stärkere Stickstoffzufuhr, vor Allem Kopfdüngung, kann sie nur vertragen, wenn alle schädlichen Einflüsse völlig ausgeschlossen sind. — Die Herzfäule entsteht durch Wachsthums-Störungen, indem bei intensivem Wachsthum, ungünstigem Feuchtigkeitsgrad und mangelhafter Bodenventilation, bei Zersetzung der Nitrate eine alkalische Bodenlösung verbleibt; sie kann durch passende Gegenmittel bekämpft werden, doch ist deren Auswahl oft sehr schwierig, da die Herzfäule keine einfache oberflächliche Ursache hat, vielmehr ein an sich normaler Vorgang durch Zusammentreffen verschiedener ungünstiger Momente zu einem krankhaften wird. — Frank's Phoma Betae mag secundär in Betracht kommen; als primäre Ursache ist es bisher nicht erwiesen. (Ztschr. Zucker-Ind. *1900*. **50**, 173.) *λ*

Bekämpfung des Wurzelbrandes der Rübe durch Samenbeizung.

Von Wilfarth und Wimmer.

Die Versuche der Verf. ergaben, dass die Beizung des Samens mit $^1/_2$-proc. wässeriger Lösung völlig wasserlöslicher Carbolsäure zur Zeit die einfachste, billigste und sicherste Beizmethode ist, falls der Wurzelbrand nur vom Samen ausgeht; finden sich dessen Erreger (Pilze oder Bakterien) aber auch im Boden, oder fördert dessen Beschaffenheit (z. B. durch Säuregehalt) ihr Gedeihen, so ist neben der Desinfection auch noch Kalken und entsprechende Bodenbearbeitung erforderlich. Keimkraft und Keimungsenergie werden durch die angegebene Beize nicht im Geringsten geschädigt, auch hält ihre Wirkung Jahre lang vor; das Trocknen muss hierbei natürlich in richtiger und rascher Weise geschehen. (Ztschr. Zucker-Ind. *1900*. **50**, 159.) *λ*

Gürtelschorf der Zuckerrübe.

Von Blossfeld.

Verf. hält diese Erscheinung für keine eigenthümliche und neue Krankheit, sondern (so wie Hollrung) für eine Entartung der Epidermis bei im Wachsthum verkümmerten Rüben, die anscheinend von den klimatischen Verhältnissen abhängt und auch in früheren Zeiten schon beobachtet worden ist. (Blätt. Rübenb. *1900*. **7**, 61.) *λ*

Bekämpfung der Nematoden.

Von Wilfarth.

Eine solche kann, nach des Verf. Erfahrungen, durch systematische Auswahl und Zucht solcher Rüben erfolgen, die von den Nematoden weniger gern aufgesucht, oder doch durch sie weniger geschädigt werden; derartige individuelle Unterschiede bestehen zweifellos, wenngleich es noch unsicher ist, worauf sie beruhen (*auf Schutzvorrichtungen?*). (Ztschr. Zucker-Ind. *1900*. **50**, 195.) *λ*

Mittheilungen der Versuchstation für Pflanzenschutz.

Von Hollrung.

1. Vertilgung der Nematoden. Starke Düngungen mit Aetzkalk und 40-proc. Kalisalz versprechen keine Erfolge, auch fordern die starken Kalidüngungen, wegen Uebergehens von mehr Kalisalzen in die Rübe, zu grosser Vorsicht auf. — 2. Gürtelschorf. Dieser scheint weder einen thierischen noch pflanzlichen Erreger zu haben, sondern ist einer Reaction der Wurzeloberhaut gegen das Vertrocknen zuzuschreiben, also ungünstigen Witterungsverhältnissen und speciell grosser Trockenheit. — 3. Präparation des Rübensamens. Obwohl der Beweis fehlt, dass wirklich Rübenkrankheiten durch den Rübensamen übertragen wurden, so hat man doch solche Präparations-Verfahren vielfach empfohlen und in Quedlinburg nach dem Wägner'schen eine Anstalt errichtet. Verf. fand, dass auch der dort (u. A. mit Chlor- und Schwefligsäure-Dämpfen) präparirte Samen nicht völlig frei von fremden Organismen ist, dass aber das Verfahren selbst 4-jährigem Samen die Keimkraft von 1-jährigem verleiht: „Es bildet also ein Mittel, alten Samen wieder vollständig jugendlich zu machen; die weiteren Schlussfolgerungen mag jeder selbst ziehen". — Das Hiltner'sche Verfahren dürfte sich mit einigen Abänderungen einführen lassen und steigert die Keimenergie ganz bedeutend. (D. Zuckerind. *1900*. **25**, 258.) *λ*

Meteorologische Einflüsse auf die Entwickelung der Rüben. Von Kuntze. (Ztschr. Zuckerind. *1900*. **50**, 153.)

Kalk und Zuckerrübe. Von Briem. (Centr. Zuckerind. *1900*. **8**, 358.)

Anbau- und Düngungs-Versuche in Barbados. Von Bovell. (Int. Sugar Journ. *1900*. **2**, 74.)

Gummikrankheit des Zuckerrohrs in Queensland. Von Knox. (Int. Sugar Journ. *1900*. **2**, 97.)

Ueber Sorghum und Sorghumzucker. (Int. Sugar Journ. *1900*. **2**, 100.)

Stickstoffernährungsversuch der Zuckerrübe im 2. Wachsthumsjahre. Von Briem. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1900*. **28**, 781.)

Beurtheilung des Rübensamen-Werthes. Von Linhart. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1900*. **28**, 788.)

Der Zuckerrüben-Samenbau. Von Schaaf. (Blätt. Rübenb. *1900*. **7**, 33.)

Ueber Schossrüben. Von Günther. (Blätt. Rübenb. *1900*. **7**, 57.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen auf maassanalytischem Wege.

Von M. Lehmann.

Das Verfahren gründet sich darauf, dass Jodoform in alkoholisch-ätherischer Lösung durch rauchende Salpetersäure leicht zerlegt wird, derart, dass sich das gesammte Jod frei ausscheidet, leicht in Jodsilber überführen lässt, und dass das überschüssig zugesetzte Silbernitrat durch Rhodanammonium zurücktitrirt werden kann. Man übergiesst 10 g Jodoformverbandstoff in einem Glasstöpselglase mit 100 g Aether-Weingeist (Spirit. aether.) und lässt unter öfterem kräftigen Umschütteln 30 Min. stehen. Man giebt 10 g der Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm Inhalt, giebt dazu 15—20 Tropfen rauchende Salpetersäure und je nach dem angegebenen Jodoformgehalte 10—20—40 ccm $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist. Ist die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Jodsilber farblos geworden, so verdünnt man nach dem Erkalten mit 125—150 ccm Wasser, giebt 1 ccm kalt gesättigte Eisenalaunlösung hinzu und titrirt mit $\frac{n}{10}$-Rhodanammoniumlösung, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit schwach gelb-roth gefärbt erscheint. Die angewendete Menge Silbernitratlösung minus verbrauchte Anzahl ccm Rhodanammoniumlösung war erforderlich zur Bindung des aus der alkoholisch-ätherischen Jodoformlösung ausgeschiedenen Jods. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Silberlösung entspricht 0,0131 g Jodoform. (Pharm. Ztg. *1900*. **45**, 143.) *s*

Oleum Lini sulfuratum.

Von O. Langkopf.

Je nach der bei der Darstellung eingehaltenen Temperatur erhält man ein Additionsproduct des Oeles oder ein Substitutionsproduct. Die Bildung des letzteren beginnt unter Aufschäumen und Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei 175°, während man das Additionsproduct bei 160° erhält. Letztere Temperatur darf man deshalb bei der Darstellung des pharm. Präparates nicht übersteigen. Die Lösung von 1 kg Schwefel in 6 kg Leinöl erfordert etwa $1^1/_2$ Std. Zeit. (Pharm. Ztg. *1900*. **45**, 164.) *s*

Rothwerden des Pulv. salicylicus cum Talco.

Von O. Langkopf.

Das Rothwerden des Salicylstreupulvers wird bedingt durch einen Eisengehalt des Talcum. Ein ganz eisenfreies Talkpulver konnte Verf. bis jetzt nicht auftreiben. Um die Einwirkung der Salicylsäure auf das Eisenoxyd möglichst zu verhindern, empfiehlt er, die einzelnen Bestandtheile des Salicylstreupulvers vor dem Mischen scharf zu trocknen und das fertige Präparat in dicht schliessenden Gefässen aufzubewahren. (Pharm. Ztg. *1900*. **45**, 164.) *s*

Ueber Sirolin.

Von Fritz Oelberg.

Sirolin ist eine Lösung des von Hoffmann, La Roche & Co. hergestellten Guajakolpräparates Thiokol in Orangensyrup. Es werden der gute Geschmack, die Bekömmlichkeit und Erfolge bei verschiedenen Lungenkrankheiten gerühmt. (Wien. med. Presse *1900*. **41**, 393.) *sp*

Chielin.

Von Aufrecht.

Unter obigem Namen wird ein angeblich aus Pflanzen hergestellter Crême gegen Lupus, Krebs, Wunden etc. in den Handel gebracht. Nach der Untersuchung des Verf. erhält man ein analoges Präparat aus Zinkoxyd 5, Talk 5, Seifenpulver 30, Wollfett 4, Benzoëtinctur 5, Wasser 46 und Glycerin 5 Th. (Pharm. Ztg. *1900*. **45**, 172.) *s*

Djoeat.

Von Aufrecht.

Unter diesem Namen bringt „Bauer's Institut für Diabetikerheilung" in Dresden-Plauen eine angeblich aus heilkräftigen Drogen bereitete Flüssigkeit in den Handel, welche zum Preise von M 30 (!) für 2 Flaschen verkauft wird. Das Wundermittel besteht nach dem Verf. in der Hauptsache aus einer Abkochung von Syzigiumfrüchten, Leinsamen und anderen indifferenten Pflanzen, welche Kochsalz und Diuretin (Salicylsäure nachgewiesen, auf Theobromin deutende Murexidreaction) gelöst enthält. (Pharm. Ztg. *1900*. **45**, 172.) *s*

Zur Kenntniss einiger neuer Arzneimittel.

Von Overlach.

I. Fortoin, ein neues Cotoinderivat, Methylendicotoin $CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2$, von den Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. durch Einwirkung von Formaldehyd auf Cotoin. verum gewonnen, bildet schöne gelbe, im Geruch an Zimmt erinnernde, geschmacklose Krystalle bezw. Pulver vom Schmelzp. 211—213°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser. Vor dem Cotoin, dessen therapeutischer Werth sehr gelobt wird, hat das neue Präparat das Fehlen des scharfen Geschmacks und kräftigere Wirkung, besonders baktericide, voraus. (Centralbl. inn. Med. *1900*. **21**, 249.) *sp*

Bildung von Vanillin in den Kartoffelschalen.

Von W. Bräutigam.

Vanillin ist nach den Untersuchungen des Verf. in den Kartoffeln nicht vorräthig. Es wird unter dem Einfluss von Wärme (90—110°) und atmosphärischem Sauerstoff in den Kartoffelschalen erst gebildet. Starker Vanillingeruch macht sich bemerkbar, wenn Kartoffelschalen auf einem Kuchenblech bei 90—110° an der Luft erhitzt werden. Die Menge des Vanillins in den Kartoffelschalen ist abhängig von einem günstigen Zusammenwirken von Wärme und atmosphärischer Luft, aber auch von der Kartoffelsorte; denn Verf. beobachtete, dass bei der gleichen Behandlung die eine Kartoffelsorte einen weit stärkeren Vanillingeruch zeigte als die andere. (Pharm. Ztg. *1900*. **45**, 164.) *s*

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber das Vorkommen von Indican im Chlorophyllkorn der Indicanpflanzen.

Von Hans Molisch.

In allen Indigopflanzen (Indigofera-Arten, Isatis, Calanthe vestita, Phajus grandiflorus) ist das Indigoblau als Indican vorhanden und wird erst nach dem Tode durch Zerfall des Glykosids frei. Es findet sich nur in den grünen Theilen, und zwar sind die in den Tropen gezüchteten Pflanzen der genannten Arten bei Weitem reicher an diesem Stoff. Dem Verf. ist es nun gelungen, nach vorsichtigem Tödten der Blätter mit Alkoholdämpfen nachzuweisen, dass die Indigokörnchen sich schon im Chlorophyllkorn abscheiden. Das letztere dürfte somit als Hauptsitz und Entstehungsort des Indicans aufzufassen sein. Es ist das erste bekannte stickstoffhaltige Glykosid des Chlorophyllkorns. (D. botan. Ges. Ber. *1899*. **17**, 228.) *v*

Das Chloroglobin.

Von M. Tswett.[14])

Die Chlorophyllkörner der Pflanzenzelle enthalten, wie bekannt, einen grünen und einen gelben Farbstoff, Chlorophyll und Carotin. Beide lassen sich aus dem alkoholischen Auszug isoliren. Verf. weist nun nach, dass der letztere nicht nur die beiden Farbstoffe, sondern noch eine farblose Grundsubstanz enthält, welche er Hypochlorin nennt. Das Ganze, Hypochlorin und die beiden Farbstoffe, bildet zusammen eine Verbindung, vom Verf. Chloroglobin genannt. Durch Wasser wird aus der alkoholischen Lösung das Chloroglobin niedergeschlagen. Es zeigt viele physikochemische Eigenschaften der Albuminoide, wird durch conc. Resorcin-Pyrocatechinlösung flüssig, durch Natriumhypochlorit entfärbt und nimmt dann begierig die verschiedensten Farbstoffe auf, färbt sich mit Jod gelb und erfährt durch Säuren (Essigsäure) Quellung und theilweise Lösung. Eigenthümlich ist allerdings die Lösung in starkem Alkohol und Aether. Verf. hat das Chloroglobin auch in der Zelle selbst isolirt und erkannt. Durch conc. Resorcinlösung wird es in der Zelle in Form grüner Kugeln abgeschieden. Während das Chlorophyll leicht aus dem Chloroglobin abzuscheiden ist, ist das Carotin weit fester an die Grundsubstanz, das Hypochlorin, gebunden. (Botan. Centralbl. *1900*. **81**, 81.) *v*

Synthese von Eiweissstoffen in den Pflanzen.

Von W. M. Kozlowski.

Verf. geht von der Thatsache aus, dass im Pflanzenkörper stets die Oxalsäure, im Thierkörper der Harnstoff u. a. als Zerfallproducte des Eiweiss auftreten. Als Grundlage des Eiweissmolecüls betrachtet der Verf. nun die Oxamidgruppe $C_2O_2<^{N=}_{N=}$ und dieses selbst als $C_2O_2<^{NHR}_{NHR_1}$, wo R und R_1 einwerthige aus C, O, H, N, S bestehende Radicale sind. Im Thierkörper zerfällt das Eiweiss folgendermaassen:

$$\underset{\text{Eiweiss.}}{C_2O_2<^{NHR}_{NHR_1}} + 2\,H_2O + O = ROH + R_1OH + CO<^{NH_2}_{NH_2} + CO_2,$$

liefert also ausser Kohlensäure nur Harnstoff und die stickstoffarmen ROH und R_1OH. Die Pflanze nimmt aus dem Boden Nitrate auf, welche zu HNO_2 reducirt werden. Mit Hülfe dieser construirt Verf. nun folgenden Verlauf des Eiweisszerfalles:

$$\underset{\text{Eiweiss.}}{C_2O_2<^{RNH}_{R_1NH}} + 2\,HNO_2 = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2O_2<^{OH}_{OH}} + 2\,H_2O + \underset{\text{Diazoverbindungen.}}{(R-H)<^{N}_{\parallel N} + (R_1-H)<^{N}_{\parallel N}}$$

Die Diazoverbindungen dienen dann nach Reduction zu Amiden der Pflanze zur Regeneration von Eiweiss in vermehrter Menge. Durch diese Hypothese gewinnen wir eine Erklärung, wie es die Pflanze möglich macht, ihr Eiweiss mit Hülfe des vorhandenen und der aufgenommenen Nitrate zu vermehren. Dass auch die Kohlenhydrate und Fette als Producte der Spaltung auftreten können, lässt sich wahrscheinlich machen, wenn wir im Eiweissmolecül $C_2O_2<^{NRH}_{NR_1H}$ die Wasserstoffatome durch entsprechende Atomgruppen X und X_1 substituirt annehmen, welche dann bei der Diazotirung zur Abspaltung gelangen. (Bull. Torrey Botan. Club *1899*, 35.) *v*

Wirkung der Bierhefe, Zellen und Zymasen.

Von Adrian.

Entgegen Angaben von Coirre lässt sich frische Hefe recht wohl in wirksamem Zustande conserviren; man muss sie nur in wohlverschlossenen Gefässen unter Zusatz einiger Tropfen Aether aufbewahren. Einen Zellsaft

[14]) Vergl. Chem.-Ztg. *1899*. **23**, 943.

von den Eigenschaften des Buchner'schen, aber meist ohne Gährkraft, gewann Verf., indem er frische Hefe einige Tage unter einer Glocke in Gegenwart von Aether- oder Chloroformdämpfen stehen liess. Dieser Protoplasmasaft sammelt sich auf der Oberfläche, so dass er decantirt werden kann. Durch Alkohol werden daraus Zymasen und Kalksalze gefällt, unter ersteren konnte bisher nur Invertin nachgewiesen werden. Die alkoholische Lösung enthält Substanzen, welche durch Alkaloidreagentien gefällt werden, und eine Substanz, welche in langen Nadeln von saurer Reaction krystallisirt. — Bolognesi hat die Einwirkung der verschiedenen, auf obige Weise erhaltenen Bestandtheile auf Hautkrankheiten geprüft. Er fand die Zymasen wirksam, aber in geringerem Grade als die entsprechende Menge frischer Hefe; aber auch das alkoholische Extract zeigt diese specifische Wirkung und ausserdem die frischer Hefe eigene, den Zymasen fehlende Abführwirkung. (Bull. gén. de Thérap. *1900.* **139**, 156.) *sp*

Die Proteolyse bei Aspergillus niger.

Von G. Malfitano.

Zu Versuchen über die Bildung und das Verhalten diastatischer Fermente wurde der Aspergillus benutzt, weil er in der eiweissfreien Raulin'schen Nährlösung gut gedeiht. Es wurden in verschiedenen Stadien des Wachsthums sowohl die Lösung als auch das Pilzmycel untersucht, letzteres nach Zerreiben unter Zusatz von Quarzsand. Als Maassstab für den Gehalt an diastatischem Ferment diente hierbei die Zeit, welche zur dauernden Verflüssigung eines bestimmten Quantums Gelatine von stets gleicher Beschaffenheit erforderlich war. Die Versuche zeigen, dass der Aspergillus der Lösung zunächst die Nährstoffe entzieht, während bereits in allmälich zunehmender Menge Diastase abgegeben wird. Wenn die Sprossung beendet ist und die Reifung beginnt, ist der Diastasegehalt in der Flüssigkeit am höchsten. Dann tritt eine Abnahme desselben ein, während durch die Diastase eine Selbstverdauung des Pilzes bewirkt wird, bei welcher allmälich dessen Bestandtheile, darunter eine Substanz vom Verhalten der Albumosen, in die Lösung übergehen. Die Versuche über den Einfluss verschiedener Factoren, z. B. der mehr oder weniger starken Lüftung, zeigen, dass die Bildung der Diastase lediglich von dem Reifestadium abhängig ist, mit diesem parallel verzögert oder beschleunigt wird. (Ann. de l'Inst. Pasteur *1900.* **13**, 60.) *sp*

Vorläufige Mittheilung über die Chemie des Mucins.

Von P. A. Levene.

Die Untersuchung beschäftigt sich mit dem eingehenden Studium des Säure-Antheiles im Mucin-Molecül. Nach der Methode von Chittenden und Gies stellte sich Verf. Sehnen-Mucin her. Das reine Mucin wurde dann 24—48 Std. mit 2-proc. Natronlauge behandelt. Aus dieser Lösung erhielt Verf. eine proteïdfreie Substanz mit sauren Eigenschaften, welche Chondroitinsulfosäure zu sein schien. Das Kupfersalz wurde untersucht. Ferner stellte Verf. Submaxillar-Mucin dar und unterwarf dieses der Einwirkung von Natriumcarbonat und Natronlauge. Die erhaltene Substanz ähnelte aber der von Folin gewonnenen Mucinalbuminose. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die freie Säure zu erhalten, führte folgende Methode den Verf. zu einem positiven Resultate. Das Mucin wurde 1 Std. lang in einem Koch'schen Sterilisator mit 0,1-proc. Salzsäure digerirt. Die mit Natriumhydroxyd neutralisirte Lösung behandelte Verf. mit grossen Mengen Alkohol. Die gebildeten Niederschläge liess er mit 5-proc. Natronlauge über Nacht stehen. Die Weiterbehandlung der Lösung gab auf 2 Arten positive Resultate: 1. Die Lösung wurde mit Brucke's Reagens und Salzsäure versetzt oder 2. mit Phosphorwolframsäure. Aus den Reactionen der erhaltenen Substanz kann man folgern, dass das Submaxillar-Mucin in seinem Molecül eine Substanz enthält, welche entweder Chondroitinsulfosäure oder eng mit dieser verwandt ist. Die Untersuchung eines mucoiden Carcinoms nach derselben Methode führte zu einem ähnlichen Körper. Weitere Untersuchungen sind im Gange. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 80.) *γ*

Die Bestimmung des Glykogens und die relativen Mengen Glykogen in verschiedenen Theilen des Pferdefleisches.

Von J. K. Haywood.

Da Verf. bei der Prüfung verschiedener bekannter Methoden zur Bestimmung des Glykogens gefunden hatte, dass fast alle diese Methoden nicht einwandsfrei sind, so hat er eine Methode ausgearbeitet, die im Princip zwar nicht neu ist, aber genaue und rasch erhältliche Resultate giebt. Es werden 50—60 g zermahlenes Fleisch in einer Abdampfschale mit 300 ccm einer 1-proc. Kalilauge auf dem Wasserbade ca. 6 Std. erhitzt, wobei das Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt werden muss. Schliesslich wird bis auf 150 ccm abgedampft. Man säuert schwach mit Salzsäure (1:5) an und fügt abwechselnd Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid (durch Sättigen einer 10-proc. Kaliumjodidlösung mit frisch gefälltem Quecksilberjodid bei Siedetemperatur dargestellt) zu, bis sämmtliche Proteïde gefällt sind. Nachdem die Fällung beendet ist, wovon man sich durch Prüfen eines abgegossenen Theiles der klaren Flüssigkeit überzeugt, bringt man die ganze Masse in eine 500 ccm-Flasche und füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt gut durch und filtrirt einen aliquoten Theil, etwa 250 ccm, durch ein Faltenfilter. Es werden nun 1 oder 2 Tropfen Phenolphthaleïn zugegeben und die Lösung mit conc. Kalilauge bis zur Neutralisation titrirt. Entsteht hierbei ein flockiger Niederschlag, so filtrirt man die Flüssigkeit wieder und misst ein etwa $^2/_5$ der ursprünglichen Flüssigkeit entsprechendes Volumen ab, wobei die zur Neutralisation der Salzsäure verbrauchte Menge Kalilauge in Betracht gezogen werden muss. Jetzt werden 3 oder 4 Tropfen conc. Salzsäure zugegeben, sowie das doppelte Volumen 93—95-proc. Alkohol. Nach 2—3 Std. wird von dem ausgefallenen Glykogen abfiltrirt, dasselbe erst mit 60-proc. Alkohol, dann mit 95-proc. und zuletzt mit Aether ausgewaschen. Man trocknet nun das Filter sammt Niederschlag erst bei 80—100°, dann bei 115° und wägt. Hierauf wird das Filter mit kochendem Wasser ausgezogen, bei 115° getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge des Glykogens. — In einer Tabelle führt Verf. den relativen Procentgehalt an Glykogen in verschiedenen Theilen eines 3 Tage vor der Analyse getödteten Pferdes auf. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 85.) *γ*

Entgegnung auf die „kritischen Bemerkungen" von Spiegel und Peritz[15]).

Von Rosin.

Verf. verspricht, die Einwände später durch Thatsachen zu widerlegen, durch welche „der physiologische Werth, die Grenzen und die klinische Bedeutung seiner Methode erst begründet" werden sollen. (Münchener medicin. Wochenschr. *1900.* **47**, 295.) *sp*

Solche Thatsachen pflegt man sonst vor Publication neuer Methoden zu ermitteln.

Ueber die Wirkung des Schilddrüsensaftes auf die Circulation und Athmung nebst einem Anhang über Beziehungen zwischen Jodothyrin und Jodnatrium, bezw. Atropin.

Von Bela v. Fenivessy.

Es wurden frische Schilddrüsen von Hunden, getrocknete Schilddrüsen, Merck's Thyreoidin, sowie Schilddrüsentabletten aus verschiedenen Fabriken benutzt. Alle diese Präparate beeinflussen Circulation und Athmung gleichartig. Quantitative Unterschiede bestehen wohl zwischen ihnen, aber auch zwischen Präparaten gleicher Herkunft. Diese specifische Wirkung zeigt das Bayer'sche Jodothyrin nicht. Auch die angebliche antagonistische Wirkung gegen Jodnatrium und Atropin konnte nicht bestätigt werden. (Wiener klin. Wochenschr. *1900.* **13**, 125.) *sp*

Pflanzliche Antitoxine zur Behandlung der Krankheiten des Menschen.

Von Kreidmann.

Basicin nennt Verf. eine Verbindung von ca. 2 Th. Chinin und 1 Th. freiem Coffeïn. Diese soll allen stark wirksamen Alkaloiden und Arzneistoffen die höchstpotenzirte Kraft ihrer specifischen Wirkung geben, so dass sie in fast homöopathischen Dosen schon sehr wirksam sind. Die Basicin-Combinationen von Alkaloiden oder Metallgiften besitzen daher fast allen Infectionskrankheiten gegenüber echt antitoxische oder bindende Eigenschaften. Man muss zu der Combination immer ein Gift wählen, dessen Wirkung derjenigen des inficirenden Toxins möglichst nahe kommt. Die Anwendung erfolgt meist subcutan oder durch Einreibung; zu letzterer dient die Auflösung von Basicin in Oel als Oleum antitoxinicum. Eine Anzahl Recepte für die Behandlung der verschiedenen Krankheiten nach diesem System nebst Schilderung praktischer Erfahrungen schliesst sich daran. (Allg. med. Centralztg. *1900.* **69**, 193, 205, 217.) *sp*

Die Wirkung des Blutserums auf die Vaccine.

Von Kodjabascheff.

Es wird eine Reihe von Erfahrungen und Experimenten angeführt, aus denen hervorgeht, dass Impfstoff weniger wirksam und weniger haltbar ist, wenn ihm Blut oder Blutserum beigemengt ist (rothe Vaccine), als wenn bei der Entnahme eine solche Beimengung sorgfältig vermieden wurde. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1900.* **13**, 102.) *sp*

Ueber die Rauchproducte des Tabaks. Von H. Thoms. Bereits in der „Chemiker-Zeitung"[16]) mitgetheilt. (D. pharm. Ges. Ber. *1900.* **10**, 19.)

Biologische und giftige Wirkung des Harnstoffs und einiger alkylirter Carbamide. Von B. Andreini. (Ann. Farmacoter. e Chim. *1899.* **1**, 394.)

Local-anästhetische Wirkung des Peronins. Von G. Bufalini. (Ann. Farmacoter. e Chim. *1899.* **1**, 431.)

Beitrag zum Studium des Pyramidons. Von Klein. (Les nouv. remèdes *1900.* **15**, 76.)

Zur Kenntniss der Alexine, sowie der specifisch baktericiden und specifisch hämolytischen Wirkungen. Von H. Buchner. (Münchener medicin. Wochenschr. *1900.* **47**, 277.)

Ueber Fleischsaft, seine Gewinnung und seine Verwendung in der Krankenpflege. Von M. Mendelsohn. (Wiener med. Presse *1900.* **41**, 385.)

Ueber alimentäre Glykosurie. Von Emil Raimann. (Wiener klin. Wochenschr. *1900.* **13**, 175.)

Therapeutische Studien über das Sanatogen. Von Eduard Rybiczka. (Wiener klin. Wochenschr. *1900.* **13**, 209.)

[15]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 58.
[16]) Chem.-Ztg. *1899.* **23**, 852.

Ueber den Wirkungsmodus gewisser Nierengifte. Von W. Lindemann. (Ann. de l'Institut Pasteur *1900*. **13**, 49.)

Apparate zum Sammeln des Blutserums. Von A. Latapie. (Ann. de l'Institut Pasteur *1900*. **13**, 106.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die Verunreinigung des Wassers der Wolga durch den Transport von Naphtha.

Von S. W. Schidlowski.

Diese Frage ist schon Ende der 70er Jahre aufgeworfen worden und hat zu verschiedenen Meinungsäusserungen geführt. Die Regierungscommission hat im verflossenen Sommer die Strecke von Nishni-Nowgorod bis Astrachan befahren. Das Wasser auf derselben ist trübe, mit einem Häutchen, welches in verschiedenen Farben schillert, bedeckt, besonders stark natürlich an Stellen, wo Naphtha-Tankschiffe stehen. In Zarizyn soll zeitweise so viel Naphtha im Wasser vorhanden sein, dass die Fische Naphthageschmack annahmen (?). Auf der Strecke wurden Wasserproben in verschiedenen Tiefen, sowie Grundproben und Erde der Ufer genommen, die auf ihren Gehalt an Naphtha untersucht wurden. In den Wasserproben wurden mehr oder weniger Spuren Naphtha nachgewiesen, die Grund- und Uferproben hatten viel beträchtlichere Mengen, einige enthielten 0,05 Proc. Naphtha. Um nachzuweisen, auf welche Weise die Naphtha in die Tiefe des Wassers gelangen kann, wurden folgende Versuche gemacht, in denen destillirtes, Wolga- und Meereswasser angewandt wurde. Masut (Naphtha-Rückstände) wurde mit destillirtem Wasser 2 Tage lang häufig geschüttelt und dann filtrirt. Im Filtrat konnten mikroskopisch Oeltröpfchen festgestellt werden. Die Oxydationszahl wurde nach Kubel bestimmt und betrug 13,71 mg Sauerstoff in 1 l. 1 Tropfen Masut mit 400 ccm destillirtem Wasser geschüttelt, ergiebt 1,13 mg Sauerstoff. Masut, destillirtes Wasser und ausgeglühter Sand geschüttelt, gaben unter gleichen Bedingungen 8,63 mg Sauerstoff. Masut und Wolga-Wasser (mit 6,43 mg) gaben 26,12 mg, also entfallen auf das Masut 19,69 mg. Masut und Meerwasser (= Kaspisches Meer, mit 6,10 mg) gaben 17,44, Differenz somit 11,34 mg. Masut wurde mit destillirtem Wasser 3 Mal heftig durchgeschüttelt und sogleich filtrirt, verbrauchte alsdann 28,4 mg Sauerstoff, zeigte aber unter dem Mikroskop keine Tröpfchen. Das Filtrat mit Aether geschüttelt, gab in 1 l einen Rückstand von 24,5 mg. Diese Versuche können theilweise den Naphthagehalt des Wassers erklären. Der Absatz der Naphtha am Grunde ist nur so zu erklären, dass aufgewirbelte feste Theilchen beim Absetzen Naphtha mitführen und festhalten. Ein Laboratoriumsversuch bestätigte dies. — Die Arbeiten der Commission ergaben die Schlussfolgerung: Die Untersuchungen stellen die Schädlichkeit der Naphtha für Pflanzen, Insekten, Thiere und Menschen fest, sowie eine factische Verunreinigung des Flusswassers durch Naphthaproducte. Die mehr oder weniger schädliche Aeusserung erfolgt durch die Ständigkeit und den Grad der Verunreinigung. Obgleich die Oberfläche des Wasserlaufes der Wolga von Nishni bis Astrachan eine gewaltige ist, sind die Verunreinigungen durch Trübung des Wassers und ölige Flecken auf demselben deutlich. Die Verunreinigung ist nicht nur auf die Oberfläche des Wassers beschränkt, sondern es kann durch die Bewegung desselben und Lösung der Naphtha auch das ganze Flussbett verunreinigt werden, was auf die Vermehrung und das Leben der Fische einen nachtheiligen Einfluss hat. Durch beständig zukommende Mengen an Naphtha wird die Verunreinigung mit jedem Jahr grösser. Unverzügliche Schutzmaassregeln sind daher nicht nur für den Flusslauf der Wolga, sondern auch für andere Flüsse dringend geboten, sowohl vom allgemeinen hygienischen Standpunkt, als auch der Fischzucht wegen. (Protokoll d. Sitz. d. Gesellsch. zur Wahr. d. Volksgesundheit zu St. Petersburg v. 11./23. Jan. 1900.) *a*

Nachweis von Naphtha im Wolgawasser.

Von A. P. Dianin.

Die Reaction beruht auf dem Verhalten der Naphtha gegen Schwefelsäure. Wird destillirte farblose Naphtha mit conc. Schwefelsäure gemischt und erhitzt, so färbt sich die Mischung anfangs gelb, geht dann in Orange, Rosa und zum Schluss in Braun über. Die Reaction wird auf folgende Weise erhalten: Naphtha wird mit 20 Th. reiner conc. Schwefelsäure geschüttelt und 6—12 Std. in einen Trockenschrank gestellt. An der Luft treten alsdann die Farbenerscheinungen auf, welche, je nach der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, 10—12 Std., sogar Tage lang bestehen bleiben. Zum Schluss bleibt eine blaue Färbung zurück. Der chemische Körper, der diese Erscheinung bedingt, ist unbekannt. Eine Reihe Versuche aber zeigte, dass der Körper in allen Destillationsfractionen der Naphtha enthalten ist, mit Ausnahme der letzten schwersten, am meisten in den ersten Destillationsantheilen. Wird die Naphtha zuerst mit alkoholischem Aetzkali und dann mit Schwefelsäure behandelt, so wird die Reaction entweder gar nicht oder nur schwach erhalten; der Körper wird durch alkoholische Lauge zerstört oder verflüchtigt sich mit dem Alkohol. Das Destillat der Wasserproben hatte ein sehr dünnes Häutchen an der Oberfläche, welches, unter dem Mikroskop gesehen, aus mikroskopischen Tröpfchen bestand. Wird das Wasser mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunstet, so erhält man im Rückstand die Farbenreaction. Die Reaction allein dürfte noch kein positiver Nachweis sein, andere Nebenumstände müssen aber mit in Betracht gezogen werden. (Protokoll der Sitzung des Vereins zur Wahrung der Volksgesundheit zu St. Petersburg vom 11./23. Januar 1900.) *a*

Untersuchungen über die Biere „à double face".

Von H. van Laer.[17])

A double face nennt man in Brüssel Biere, welche in durchfallendem Lichte völlig klar, nur matt und glanzlos, in auffallendem aber opak, schmutzig-weiss mit charakteristischer gelber Fluorescenz erscheinen. Diese Krankheit findet sich bei den freiwillig vergohrenen Bieren, Faros und Lambics. Als Erreger ermittelte Verf. eine Varietät des Bac. viscosus, welche er als B. v. bruxellensis beschreibt. Derselbe findet sich ausnahmslos in den Würzen; unter geeigneten Bedingungen bewirkt er gleich anderen Varietäten der Art Zähwerden; während aber sonst die hierbei gebildeten Fäden wieder verschwinden und das Bier in gutem klaren Zustande zurückbleibt, hinterbleibt bei dieser die erwähnte Beschaffenheit, auf Bildung gummiartiger Substanz beruhend. Die Thätigkeit des Bacillus wird besonders gefördert durch andere Organismen, z. B. Mycoderma cerevisiae, welche die in der Würze vorhandenen Stickstoffverbindungen in geeigneter Weise vorbereiten. Der Bacillus greift Kohlenhydrate direct unter Bildung von Butter- und Essigsäure an, während Kohlensäure und Alkohol nur in geringen Mengen gebildet werden. Die Hefegährung wird dagegen durch ihn behindert, so dass die kranken Biere höheren Extract- und geringeren Alkoholgehalt aufweisen als gesunde gleicher Herstellung. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1900*. **13**, 82.) *sp*

Ueber die Wasserstoff-Gährung der Cellulose.

Von W. Omeljanski.

Des Verf. umfangreiche Arbeit bringt die Schlussfolgerung, dass die Wasserstoff-Gährung der Cellulose einen ganz selbstständigen bakteriologischen Process darstellt, hervorgerufen durch die Lebensthätigkeit specifischer Mikroben. Diese Zersetzung des Zellstoffs ist einer sehr verbreiteten Gruppe von anaëroben Gährungserregern, besonders von solchen der Fettsäuregährung, eigen. 70 Proc. der Cellulose gehen in Fett-, Essig- und Buttersäure über und 30 Proc. in gasförmige Producte, Wasserstoff und Kohlensäure. (Arch. biol. nauk. *1900*. **7**, 423.) *a*

Ein neuer Culturgläserverschluss.

Von W. Hesse.

Zur Verhütung des Austrocknens wird an Stelle der üblichen Gummikappen Cofferdam empfohlen. Man benutzt 2 quadratische Blätter von ca. 3 cm Seitenlänge. Das eine wird über den Wattepfropf gelegt, das andere in der Mitte durchbohrt und über jenes hinweggestreift. Das Material verträgt die Sterilisationwärme, ohne an Elasticität zu verlieren, und lässt bei Druckschwankungen Luft ein- und austreten. (Centralbl. Bakteriol. *1900*. **27**, 258.) *sp*

Rasche Methode zur bakteriologischen Diagnose der Diphtherie.

Von Luigi Concetti.

Glasstäbchen, mit einem Wattebausch, der mit durch Glukose glycerinirtem Agar imprägnirt ist, umwickelt, befinden sich sterilisirt in einem am oberen Ende mit Watte verstopften Glastubus. Mittels dieser Stäbchen wird das zu prüfende Material direct entnommen. Dann werden dieselben sofort wieder in den Glastubus gebracht, der bei 36—37° C. gehalten wird. Nach 4 Std. kann man bereits das Material von den Stäbchen auf Objectträger ausstreichen. Die Diagnose erfolgt dann durch Färbung nach Neisser. (Wiener med. Wochenschr. *1900*. **50**, 462.) *sp*

Ueber das Tetanusheilserum.

Von Guido Tizzoni.

Bemerkungen zu vorstehender Erwiderung.

Von E. Behring.

Tizzoni beharrt auf Grund von Resultaten bei Experimentaltetanus dabei, dass sein Heilserum wenigstens gegen sein Gift bessere Heilwirkung entfalte als das Behring's. Die Beurtheilung der Heilwirkung dürfe nur auf diesem directen Wege, nicht indirect nach der Mischungsmethode erfolgen. Das Nähere hierüber wird für spätere Publicationen vorbehalten. — Behring bestreitet die Richtigkeit der Tizzoni'schen Resultate und bemängelt seine Verwerthung statistischer Daten. (D. med. Wochenschr. *1900*. **26**, 155.) *sp*

Die Vermehrung des Solaningehaltes in den Kartoffeln. Von Schnell. (Apoth.-Ztg. *1900*. **15**, 133.)

Kritisches über Diphtheriebacillen und Heilserum. Von Max Kassowitz. (Wien. med. Wochenschr. *1900*. **50**, 361, 418.)

Ueber die Bildung und den Bau der Bakteriensporen. Von Mühlschlegel. (Centralbl. Bakteriol. *1900*. [II.], **6**, 65, 97.)

Typhusepidemie. Durch Typhusbakterien inficirtes Trinkwasser. Von Wilhelm Genersich. (Centralbl. Bakteriol. *1900*. **27**, 241.)

[17]) Vergl. Chem.-Ztg. *1900*. **24**, 49.

12. Technologie.

Ueber Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen" Methylalkohol.

Von Fritz Krüger.

Zeitweilig auftretende Schwierigkeiten bei der Darstellung von Formaldehyd veranlassten den Verf., das Rohmaterial für diese Fabrikation, den Methylalkohol, auf seine Reinheit zu prüfen. Er konnte in demselben als Verunreinigungen organische Chlorverbindungen nachweisen. Das Chlor ist sicher erst bei der Aufarbeitung des Rohmethyls in den Methylalkohol gebracht worden, und wahrscheinlich bei einer Aufarbeitung, die nicht allgemein bekannt und sicher nicht lege artis ist. Möglicher Weise wurde versucht, an Stelle des zur Reinigung vorgeschlagenen Jods (+ Natronlauge[18]) Chlor oder Chlor abgebende Verbindungen, z. B. Chlorkalk, zu setzen, um dadurch Aceton und Phenole zu beseitigen. Es empfiehlt sich jedenfalls, unter die allgemeinen Lieferungs-Bedingungen für Methylalkohol auch die aufzunehmen, dass derselbe absolut frei von Chlorverbindungen sein muss. (Chem. Ind. *1900.* **23**, 91.) β

Verunreinigung des Gases im Behälter.

Für das gelegentliche Auftreten von Schwefelwasserstoff im Behältergas, bei nachweislich vollkommener Reinigung des Rohgases, ist von Smits eine durch das Experiment erhärtete bemerkenswerthe Erklärung gegeben worden, nach welcher eine Neubildung des verunreinigenden Gasbestandtheils durch die Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak angenommen werden muss. Ersterer ist im Kohlengas stets zu finden; er bildet sich namentlich gegen Ende der Destillation. Ein kleiner Theil der Schwefelkohlenstoffdämpfe wird mit dem Theer aus dem Gase abgeschieden, ein anderer in den Scrubbern durch Bildung von Rhodanammonium $[(NH_4)_2S + CS_2 = NH_4CNS + 2H_2S]$ bezw. Dithiocarbonat in noch zu zeigender Weise. Beträchtliche Absorption findet unter Vermittelung des Schwefelwasserstoffs in den Reinigern statt, sofern dieselben mit Aetzkalk beschickt sind:

$$Ca(OH)_2 + H_2S = CaOH.SH + H_2O \text{ und}$$
$$2\,CaOH.SH + CS_2 = CS(SCaOH)_2,$$

d. i. basisches Calciumthiocarbonat. Diese Wirkung der Masse hört jedoch auf, wenn aller Kalk in Sulfhydrat umgewandelt ist. Kleine Mengen Schwefelkohlenstoffdampf finden sich daher stets im Behältergas; 100 cbm davon enthalten beispielsweise 2,5 g CS_2. Enthält nun das Sperrwasser des Gasbehälters gleichzeitig etwas Ammoniak, so ist die Gelegenheit zur Bildung von Dithiocarbonat gegeben: $CS_2 + 2\,NH_3 = CS(NH_2)(SNH_4)$, dessen Gegenwart sich durch Bildung eines rothen flockigen Niederschlags beim Vermischen mit Beiacetat zu erkennen giebt. Säuren bringen jedoch einen Zerfall hervor im Sinne der Gleichung:

$$CS(NH_2)(SNH_4) = NH_4CNS + H_2S.$$

Auch die Kohlensäure des Gases vermag Schwefelwasserstoff zu entbinden, dessen Entstehung im Behälter somit erklärt wäre. Verf. weist noch nach, dass die Entfernung des Cyans aus dem Rohgas auf nassem Wege (Waschung mit Potaschelösung, in welcher Eisencarbonat suspendirt ist) die von anderer Seite gehoffte Nebenwirkung der Schwefelkohlenstoff-Absorption nicht ausübt. Zum Schlusse verweist er auf die Bestimmungsmethoden des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgas nach Vogel (Bildung von Xanthogensäure[19]) und A. W. Hofmann (Addition mit Triäthylphosphin zu $[P(C_2H_5)_3CS_2]$[20]). (Gas World *1900.* **32**, 248.)

Die Ausführungen Smits' weisen auf's Neue auf die Nothwendigkeit der vollständigen Entfernung des Ammoniaks aus dem Gase, welche durch Waschung nicht immer bis auf die letzten Spuren zu erreichen ist. Restliche Antheile von Ammoniak werden jedoch in denen dstündigen Eisenoxydreinigern bei schwach saurer Masse stets zurückgehalten, nicht aber in mit Kalk beschickten Reinigern. Man sieht also, dass gerade die Kalkreinigung, welche in England zur Bedingung wird wegen der behördlicherseits geforderten Herabminderung des Schwefelkohlenstoffgehaltes, indirect zu einer neuen Quelle von verunreinigendem Schwefelwasserstoff führt. r

Verhütung des Einfrierens von Gasleitungen.

Die Frostperioden des letzten Winters 1899/1900 gaben erneuten Anlass zur Prüfung des Bueb'schen Verfahrens zur Verhütung des Einfrierens von Gasleitungen durch Einblasen von Spiritusdampf in das Rohrnetz. Ueber diesbezügliche Betriebserfahrungen liegen von den verschiedensten Seiten Berichte vor, nach welchen sich das Verfahren fast allgemein zu bewähren schien. Ausdrücklich wird u. A. hervorgehoben, dass durch den Spiritusdampf das Einfrieren der Leitung (durch Eis und Benzolkrystalle) wohl verhütet, nicht aber nachträglich beseitigt werden kann. Es ist deshalb daran festzuhalten, dass mit der Verdampfung begonnen wird, sobald die Aussentemperatur unter den Gefrierpunkt sinkt; auch wird empfohlen, für den Anfang einen etwas grösseren Spiritusverbrauch in Anwendung zu bringen (etwa 10 ccm auf 1 cbm Gas), weil Absorption des Dampfes durch condensirtes Wasser in den Röhren stattfindet. Im Uebrigen werden durchschnittlich 5 bis 7 g Spiritus pro 1 cbm Gas verbraucht. Als Nachtheile machen sich geltend: Verminderung der Leuchtkraft und die (von einer Seite wiederholt beobachtete) Festsetzung trockener Gasmesser und der Hähne in Privatleitungen und im Betriebe. (Journ. Gasbeleucht. *1900.* **43**, 165.) r

[18]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., I, 219.
[19]) Ann. Chem. *1853.* 369.
[20]) D. chem. Ges. Ber. *1880.* **13**, 1732.

Untersuchungen über neue knallende und detonirende Substanzen.

Von U. Alvisi.

Einige dieser vom Verf. neuerdings dargestellten Präparate bestehen aus Mischungen von Ammoniumperchlorat mit Pikrinsäure oder Pikraten, Trinitrokresol oder Trinitrokresolaten; sie werden mit dem Namen Cremonite bezeichnet. Andere sind Mischungen aus demselben Ammoniumsalze mit Steinkohle (Boghead oder schottische Cannel) und werden Cannel-Pulver genannt. (Gazz. chim. ital. *1899.* **29**, 2. Vol., 478.) ζ

Ueber continuirliche Saturation.

Nach Lippmann hat sich in Frankreich Camuset's Verfahren bestens bewährt; nach Zscheye, Pütter und Lange sind in Körbisdorf, Eilenstedt und Niezychowo ähnliche Verfahren mit sehr gutem Erfolge in Gang, und die Alkalitäten lassen nichts zu wünschen übrig. (D. Zuckerind. *1900.* **25**, 276.) λ

Say-Gramme's Verfahren für Zuckerrohrsaft.

Von H. Sch.

Der Saft von 800 t Zuckerrohr wird in 90 „Elektrolyseuren" verbesserter Construction „mit Leichtigkeit bewältigt" und um 10 Proc. in der Reinheit aufgebessert; der Betrieb ist jetzt sehr sicher, einfach und billig. (D. Zuckerind. *1900.* **25**, 302.)

Ein fachmännisches Urtheil lässt sich auf Grund der sehr summarischen und etwas reclamehaften Mittheilungen nicht fällen. λ

Die dunkelfärbende Substanz der Rübensäfte.

Von Gonnermann.

Seine früheren Beobachtungen verfolgend und ergänzend kommt Verf. zur Ansicht, dass vermuthlich ein Enzym der Rüben aus Albuminaten Tyrosin abspaltet (und zwar besonders in Rübenbrei oder überhaupt in verletzten Zellen, weniger in den normalen Saftbahnen), und dass dieses Tyrosin durch ein Enzym in Homogentisinsäure (Dioxyphenylessigsäure) übergeführt wird, deren Oxydation an der Luft den dunklen Farbstoff ergiebt. Bei den Versuchen, die vermuthete Säure darzustellen, wurde nur ein minimales Quantum von Krystallen erhalten, das eine Analyse nicht gestattete; Verf. spricht diese auf Grund verschiedener Reactionen als Homogentisinsäure an. (D. Zucker.-Ind. *1900.* **25**, 350.)

Verf. erinnert an eine von Lippmann neben Brenzcatechin in herbstlich gelben Rübenblättern aufgefundene Säure, die ihm mit Homogentisinsäure identisch erscheint. Diese Säure, $C_9H_{10}O_4$, war aber, wie Lippmann später zeigte[21]*, die schon von Reinke erwähnte Hydrokaffeesäure (Schmelzp. 140°).* λ

Mikroorganismen in der Zuckerfabrikation.

Von Brendel.

Verf. glaubt, dass sich die auch von ihm in der Höhe von 0,4 bis 0,5 Proc. beobachteten unbestimmbaren Diffusionsverluste durch Thätigkeit von Mikroorganismen erklären lassen, die im Grossbetriebe fast unvermeidlich auftreten, dagegen bei Laboratoriumsversuchen oder Versuchen mit besonders gereinigten Gefässen fehlen, die so zu Resultaten wie denen Herzfeld's und Claassen's führen. (Centralbl. Zuckerind. *1900.* 8, 420.) λ

Füllmassen der Campagne 1898/99.

Von Andrlik, Urban und Stanek.

Die Verf. setzten ihre einschlägigen Untersuchungen weiter fort und legen die Ergebnisse der Analysen in 6 umfangreichen Tafeln nieder. Die Zahlen lassen ersehen, dass während der Scheidesaturation und Verdampfung Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Eisenoxyd und Thonerde, Magnesia und Kalk zum grossen Theile abgeschieden oder umgesetzt werden, ferner fast alle Fette, der Rübenfarbstoff und die Oxalsäure, sowie der Invertzucker und verwandte reducirende Stoffe; von den Eiweisskörpern wurden etwa 87 Proc. entfernt, vom Ammoniakstickstoff etwa 67 Proc., vom Gesammtstickstoff ca. 47 Proc., so dass etwa dessen Hälfte in den Säften verbleibt, vermuthlich in Gestalt von Amidosäuren, Xanthinstoffen etc. Die Füllmassen waren meist kaum alkalisch, oft sauer und enthielten beträchtliche Mengen löslicher Kalksalze von durch Aether auslaugbaren und theilweise flüchtigen Säuren, sowie von Amidosäuren und ähnlichen Substanzen. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1900.* **24**, 257.) λ

Trocknen der Melasse mit den Schnitten.

Von Bosse.

Das gemeinsame Trocknen ist unbedingt empfehlenswerth und rationell, doch muss für gutes Vermengen, gründliches Aufsaugen und tiefe Endtemperatur der Trockenöfen (etwa 100° C.) gesorgt werden. (D. Zucker-Ind. *1900.* **25**, 345.) λ

Kosten der Melassenentzuckerung durch Baryumhydroxysulfid.

Von Langen.

Für die besonderen Verhältnisse der Zuckerfabrik Euskirchen stellten sich, bei einer Tagesverarbeitung von 140 Mtr.-Ctr., diese Kosten auf M 2,754 für 1 Mtr.-Ctr. Melasse, wovon auf Löhne M 0,874 kamen, auf Kohlen M 0,811, auf Schwerspath M 0,233, auf Reductionskohle M 0,225, auf Generatorkohle M 0,336, auf Materialien M 0,042 und auf Presstücher M 0,233. (Ztschr. Zuckerind. *1900.* **50**, 150.) λ

[21]) D. chem. Ges. Ber. *1892.* **25**, 3220; *1893.* **26**, 3063.

Die Nutzbarmachung der Hochofengase. (Chem. Ind. *1900.* **23**, 92.)

Rübenzucker-Industrie in Nordamerika. (D. Zuckerind. *1900.* **25**, 168.)

Der amerikan. Zuckertrust. Von Paasche. (D. Zuckerind. *1900.* **25**, 165.)

Die Zucker-Industrie Portoricos. Von Lucchetti. (Journ. fabr. sucre *1900.* **41**, 5.)

Technische Winke über Rohrzuckerfabrikation. Von Marchand. (Bull. Ass. Chim. *1900.* **17**, 396.)

Krystallisation in Bewegung. Von Horsin-Déon. (Bull. Ass. Chim. *1900.* **17**, 461.)

Continuirliche Saturation. Von Naudet. (Bull. Ass. Chim. *1900.* **17**, 482.)

Vorster's Deckplatte mit Einsatzkasten. Von Dopp. (D. Zucker-Ind. *1900.* **25**, 385.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Ueber Bessemern mit heissem Gebläse.

Von Wiborgh.

Das Bessemern ist ein Verbrennungsprocess des Siliciums, Mangans, Phosphors etc., es muss sich also mit heissem Winde leichter ausführen lassen, als mit kaltem. Mit einer Erwärmung des Gebläsewindes auf 400—500° müsste ein bedeutend heisserer Operationsgang erzeugt werden, man könnte siliciumärmeres Roheisen verwenden, die Formen würden sich weniger leicht versetzen und der Abbrand abnehmen. Heisses Gebläse dürfte besonders für kleine Converter und Holzkohleneisen passen, jedoch auch für den basischen Process, wobei man mit phosphorärmerem Roheisen auskommen könnte. Der Wärmeapparat für den Converter würde bedeutend kleiner ausfallen als für Hochöfen, da der Wind nur kurze Zeit gebraucht wird, stark gepresst verlangt wird, und die Abkühlung weniger bedeutend ist. Eine ausführliche Berechnung zeigt, dass die Höhe des Regenerators 6 m betragen muss, sein Durchmesser jedoch mit der Convertergrösse wechselt. Für heisse Luft müsste man den Formenquerschnitt vergrössern. Da in den abziehenden Convertergasen freier Sauerstoff nachgewiesen wurde, namentlich bei niederer Temperatur oder geringer Badtiefe, so würde man von heisser Luft jedenfalls ein kleineres Gewicht verbrauchen und geringere Badtiefen nehmen können. Nach Ledebur erhöht 1 Proc. Silicium die Badtemperatur um 300° und 1 Proc. Phosphor um 183°; mit einem 450° heissem Winde würde man also eine Wirkung erreichen, welche 0,5 Proc. Silicium oder 0,75 Proc. Phosphor entspräche. Durch Regulirung der Windtemperatur würde jeder Zusatz fremder Stoffe zum Metall überflüssig. (Berg- u. hüttenm.-Ztg. *1900.* **59**, 52.) *nn*

Verwendung von Siliciumcarbid in der Stahlfabrikation.

Von F. J. Tone.

John Darby machte 1895 zuerst Versuche, das Siliciumcarbid für die Stahlerzeugung nutzbar zu machen, dann folgten Lürmann und Hunt. Seit 2 Jahren findet das Siliciumcarbid steigende Verwendung in der Gussstahlfabrikation. Das Siliciumcarbid der Carborundum Company enthält durchschnittlich 62 Proc. Silicium, 35 Proc. Kohlenstoff, 1,5 Proc. Eisen und 1,5 Proc. Aluminium, daneben manchmal Spuren von Magnesium und Calcium. Von den 35 Proc. Kohlenstoff sind ungefähr 28 Proc. gebunden. Obgleich das Siliciumcarbid unlöslich in Säuren ist, löst es sich leicht in flüssigem Roheisen oder flüssigem Flusseisen oder Stahl. Siliciumcarbid wirkt reducirend oder desoxydirend. Namentlich beim Martinprocess hat man mit Blasen zu kämpfen, bestehend aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Sauerstoff findet sich ungebunden (?) oder in Verbindung mit Eisen als Oxyd (*wohl Oxydul*) im flüssigen Stahl. Durch Zusatz von Silicium in Form von Ferrosilicium, Silicium-Ferromangan oder Siliciumcarbid bildet sich anstatt des Gases Kieselsäure, welche mit den Eisen- und Manganoxyden eine Schlacke bildet, die leicht aufsteigt. Hierzu wird nur ein Theil des Siliciums verwendet, ein anderer verbindet sich oder wird in Stahl gelöst und giebt dem Stahl die Eigenschaft, CO, CO_2, H, O und N aufzulösen, wovon die 3 letzteren wichtig für den Bessemer-Process sind. Siliciumcarbid wirkt stärker als die anderen; es findet besonders praktische Anwendung im Siemens-Martin-Process. Hier hat das Flusseisen vor dem Abstich etwa 0,02 Proc. Silicium und 0,10 Proc. Kohlenstoff. Die richtige Menge Siliciumcarbid wird kalt in die leere Pfanne geschüttet und nachher abgestochen. Ein blasenfreier Guss wird nur erzielt, wenn das Silicium unmittelbar vor dem Guss zugesetzt wird. Siliciumcarbid als Schlusszusatz verhindert die Möglichkeit irgend einer nachfolgenden Uebersättigung durch Erzeugung oder Absorption von mehr Gas (*kann durch flüssiges Ferrosilicium ebenso geschehen. D. Ref.*). Sehr wesentlich ist, dass Siliciumcarbid die Fähigkeit besitzt, die Temperatur des Bades und damit die Dünnflüssigkeit des Stahles stark zu erhöhen. Der calorische Werth des Siliciums bei der Verbrennung ist höher als der des Aluminiums und Mangans, ausserdem wird bei dem Zerfall des Siliciumcarbids in seine Elemente Wärme frei. Die hierdurch erzielte Temperatursteigerung giebt Ferrosilicium nicht. Das Siliciumcarbid, darf keinen Phosphor und Schwefel enthalten. Das Siliciumcarbid im Hochofen oder Cupolofen zugesetzt, würde verbrennen. Der Verf. empfiehlt das Siliciumcarbid auch für das Kupferschmelzen. (Stahl und Eisen *1900.* **20**, 207.)

Lürmann bemerkt hierzu, dass die Verwendung für das Kupferschmelzen resultatlos geblieben sei. Ferner müsse 1 kg Carborundum 38 Pf kosten (anstatt 3 M), wenn es mit Ferrosilicium concuriren wolle. *nn*

Der Kupferschiefer-Bergbau und -Hüttenbetrieb in der Grafschaft Mansfeld im 16. Jahrhundert. Von B. Neumann. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1900.* **59**, 76.)

Der Hemingway-Koksprocess. (Eng. and Mining Journ. *1900.* **69**, 142.)

Ueber Goldtiefbaue Transvaals. Von J. Yates. (Berg- u. hüttenm. Ztg. *1900.* **59**, 51.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Elektrolyseur von H. Becker zur Abscheidung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden.

Von E. R.

Die metallische Kathode besteht aus zwei Theilen, einem abgestumpften Kegel, der direct am negativen Pole anliegt, und einem darüber befindlichen flach kegelförmigen Deckel mit aufgesetztem, an ein Abzugsrohr angeschlossenen Cylinder, durch den ein Zweigstrom hindurchgeht. Die Anode ist ein Cylinder aus Kohle oder Metall, welcher den unteren Theil der Kathode umgiebt. Das an diesem abgeschiedene Metall steigt so rasch durch den Elektrolyten empor, dass es keine Wirkung auf ihn ausüben kann. Er besteht am besten aus einer Mischung von Aetznatron und Natriumcarbonat, sein im Innern gelegener Theil wird durch den Strom geschmolzen. Die Elektroden befinden sich in einer Metallkufe, die auf einen Untersatz von Backsteinen aufgesetzt ist. (L'Ind. électro-chim. *1900.* **4**, 1.) *d*

Process Gooch zur Gewinnung von Aluminium.

Von E. Ronco.

In einer die Kathode bildenden Metallkufe, in welche durch seitliche Oeffnungen die staubförmigen Anoden treten, wird eine Mischung von Aluminiumchlorid und Natriumfluorid gebracht und geschmolzen, alsdann Thonerde zugegeben und ein Strom von Schwefelkohlenstoff durchgeleitet. Es bildet sich Kohlenoxyd oder Kohlenoxysulfid und Schwefelaluminium, aus dem der Strom das Aluminium abscheidet. Die entstehenden Gase werden durch einen trichterförmigen Deckel abgeführt. (L'Ind. électro-chim. *1899.* **4**, 3.) *d*

Ueber elektrische Oefen, besonders mit Rücksicht auf die Darstellung von Calciumcarbid.

Von B. Carlson.

Für die Darstellung von Calciumcarbid werden 2 Arten von Oefen verwendet, Widerstandsöfen mit ununterbrochenem Betriebe, in denen mit Hülfe einer aus dem flüssigen Schmelzgute oder anderem Materiale hergestellte Widerstandssäule die nöthige Erhitzung hervorgerufen wird, und Lichtbogenöfen für unterbrochenen Betrieb, bei denen dies durch den Lichtbogen geschieht. Brauchen die erstgenannten Oefen auch keine freien Elektroden, so lässt sich in ihnen die Stromstärke und damit die Temperatur nicht regeln und in Folge davon die in der Fabrik vorhandene Kraft nur unvollkommen ausnutzen. Auch geben sie die grösste Hitze nicht an der Oberfläche des Schmelzgutes, wo sich die auf dem geschmolzenen Carbide schwimmende Kohlenmischung befindet, und lassen nicht die Verwendung von Gleichstrom zu. Wenn sie sich auch ununterbrochen betreiben lassen, so ist das doch um deswillen kein Vortheil, als bei der hohen Temperatur, bei der das Carbid dünnflüssig wird, das Abstechen und Giessen grosse Schwierigkeiten verursacht, denen mit einem den Procentgehalt an Carbid herabdrückenden Zusatze von Kalk zu begegnen gesucht wird. Bei solchen Hitzegraden tritt zudem eine Dissociation des Carbids ein, das auftretende Calcium oxydirt sich und vermehrt den Staub oder wird später Ursache für das Auftreten von Wasserstoff neben dem Acetylen. Alle diese störenden Umstände fallen beim Lichtbogenofen weg, der auch mit besserem Wirkungsgrade arbeitet, weil sich im Ofen während des Abkühlens des Blockes die Carbidbildung fortsetzt, ohne dass elektrische Energie weiter zugeführt werden muss. Hierfür bringt Verf. die empirischen und theoretischen Beweise bei und zeigt, dass schon aus diesem Grunde bei Dauerbetrieb trotz Verbrauch von mehr Wärme weder die Maximalausbeute, noch ein gleichmässiges Product erhalten werden kann, wie dies im Lichtbogenofen bei richtiger Handhabung möglich ist. Auch ist die Kruste, mit dem der letztere das Product liefert, nicht mehr als Nachtheil anzusehen, seit sie mit maschinellen Vorrichtungen entfernt wird. Da aber auch bei den bestconstruirten Oefen die Ausbeute nur durchschnittlich 60 Proc. von der nach der Theorie möglichen beträgt, so ist die Carbid-Industrie noch weiterer Entwickelung fähig, doch wird der Lichtbogenofen wohl ausschliesslich angewendet werden. (Ztschr. Elektrochem. *1900.* **6**, 413, 429.) *d*

Ueber die elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe.

Von W. Löb.

Während Szarvasy[22]) die Entstehung indulinartiger Körper an der Anode bei der Elektrolyse unterworfenem, geschmolzenem Anilinchlorhydrat auf die oxydirende Wirkung des durch den Strom in Freiheit gesetzten Chlors zurückführt, hat Verf. seiner vorläufigen Mitheilung zu Folge solche Farbstoffe durch die reducirende Wirkung des Stromes bei Zimmertemperatur erhalten. Unterwarf er die Lösung eines aromatischen Nitrokörpers in 1 Th. wässeriger, rauchender Salzsäure und 2 Th.

[22]) Chem.-Ztg. *1899.* **23**, 1036.

Anilin oder eines seiner Homologen den kathodischen Einwirkungen des Stromes, so wurde zunächst der Nitrokörper bis zu der Phase reducirt, welche eine leichte Condensation mit dem in der Lösung entstandenen überschüssigen Amine ermöglichte; reducirte er weiter, so entstanden Leukoverbindungen, welche im Allgemeinen bereits durch den Sauerstoff der Luft wieder zu den Farbbasen oxydirt wurden. Azophenin trat kein Mal auf. Versuche über das Verhalten verschiedener Nitrokörper liessen erkennen, dass eine allgemeinere Reaction vorliegt. Bei Anwendung von *p*-Nitrophenol machte die Reaction bei dem Dianilinochinonanil Halt. Nähere Angaben wird Verf. später veröffentlichen. (Ztschr. Elektrochem. *1900.* **6**, 441.) *d*

Ueber Untersuchungen an Accumulatoren.

Von M. U. Schoop.

Die Arbeit bezweckt zu untersuchen, in welchem Maasse die beiden Elektroden in betriebsfähigen Sammlern den Capacitätsschwankungen ausgesetzt sind, und kommt zu den folgenden Ergebnissen: Bleischwammplatten sind bei derjenigen Capacität, welche von den Elektroden geleistet werden kann, wenn die Entladestromstärke sehr klein gewählt wird, gegen Erhöhung der Beanspruchung empfindlicher als Bleisuperoxydplatten. Während der ersten Zeit ihrer Wirksamkeit weicht das Verhalten einer Oberflächen-Kathode hinsichtlich der Capacität und Spannung von dem einer gepasteten wenig ab, doch sind für die Anwendungen negative Oberflächenplatten zu verwerfen, weil sie sehr schnell die Capacität einbüssen. Das active Material der Oberflächen-Elektroden wird besser ausgenutzt, als dasjenige der Elektroden mit mechanisch eingetragener Masse. Dagegen besitzt im Allgemeinen die Gitter-Elektrode eine Erholungsfähigkeit, welche derjenigen von Oberflächen-Elektroden überlegen ist. Der innere Widerstand eines Oberflächenplatten-Sammlers vertheilt sich auf die einzelnen Elektrodensysteme in ziemlich demselben Verhältniss, wie derjenige eines gepasteten Sammlers, vorausgesetzt, dass die bezüglichen „negativen und positiven" Capacitäten einander annähernd gleich sind. In den meisten Fällen wird es sich empfehlen, die Capacität der Kathoden etwas grösser zu nehmen, als die der Anode, namentlich, wenn der Sammler stark wechselnden Belastungen ausgesetzt ist. (Ztschr. Elektrotechn. *1900.* **18**, 101.) *d*

Der Sammler Tobiansky.

Von E. G. Foresio.

Um das todte Gewicht des Sammlers zu vermindern und die Dauerhaftigkeit seiner Elektroden zu erhöhen, hat Tobiansky das Bleigitter durch ein Drahtnetz ersetzt, welches die wirksame Masse fest umschliesst. Das Metall des Drahtnetzes hat das spec. Gewicht 1,3 und wird von Säuren nicht angegriffen. So gelang es, das Gewicht des Sammlers auf die Hälfte des bisher angewandten zurückzubringen. Eine vom Verf. mit dem neuen Sammler vorgenommene Prüfung lieferte sehr zufriedenstellende Ergebnisse. Er zeigte einen sehr geringen Widerstand und vertrug eine Entladung bei Kurzschluss, ohne Schaden zu nehmen. Er dürfte deshalb namentlich für Transportzwecke geeignet sein. (L'Electricien *1900.* **19**, 115.) *d*

16. Photochemie. Photographie.

Eine Mitwirkung der Gallussäure bei der Hervorrufung des latenten Lichtbildes.

Von Lüppo-Cramer.

Der Verf. hat gefunden, dass eine carbonat-alkalische Gallussäurelösung, welche an sich bekanntlich nicht fähig ist, das latente Lichtbild zu entwickeln, bei Zusatz einer verhältnissmässig geringen Menge von Metol (des schwefelsauren Salzes des Monomethyl-*p*-amidophenols) zu einem Entwickler wird, der in einer normalen Entwickelungszeit ein vollkommen hinreichend kräftiges Negativ ergiebt, wozu die geringe Metolmenge allein nicht hinreichen würde. Die Vermuthung, dass die Gallussäure vielleicht im Allgemeinen die Fähigkeit haben könnte, das latente Bild weiter zu entwickeln oder zu verstärken, wenn der Anstoss dazu einmal durch eine der gewöhnlichen Entwicklersubstanzen gegeben sei, veranlasste den Verf., verschiedene Entwicklersubstanzen zu versuchen, indem er entsprechende Mengen dieser Körper in die Metollösungen einführte, allein es zeigte sich, dass eine Verallgemeinerung der bei der Entwickelung mit Gallussäure und Metol beobachteten Erscheinung nicht angängig ist. Zur Prüfung der naheliegenden Frage, ob die durch diese Erscheinung bewirkte Kräftigung des Bildes als eine wirkliche Reduction durch die Gallussäure oder als eine Verstärkung durch Oxydationsproducte der alkalischen Gallussäure aufzufassen sei, löste der Verf. das Silber aus zwei Vergleichsnegativen mittels Ferricyankalium + Natriumthiosulfat heraus. Die ohne Gallussäurezusatz entwickelte Platte liess sich bis zur völligen Glasklarheit in wenigen Minuten abschwächen, während die mit Gallussäurezusatz entwickelte Platte auch nach 15-stünd. Liegen im Abschwächer noch einen hellbraunen Belag in den Lichtern und den Mitteltönen zeigte. Der letztere war indessen nicht sehr beträchtlich, und der Verf. glaubt daher, dass eine wirkliche Erhöhung der Reductionskraft des Entwicklers durch die Gallussäure Hand in Hand mit der Farbstoffverstärkung geht. Für die Praxis ist die hier besprochene Erscheinung in keiner Weise zu verwerthen, dagegen bietet der Vorgang theoretisch einiges Interesse, indem hier der Fall vorliegt, dass ein an sich als Entwickler nicht verwendbarer Körper die Entstehung des photographischen Bildes, sei es nun durch wirkliche Reduction, sei es secundär, durch Verstärkung, wesentlich unterstützt. (Phot. Corr. *1900.* **37**, 161.) *f*

Ueber die Verwendung von Oxyden als Abschwächer des photographischen Silberbildes.

Von Gebr. Lumière und Seyewetz.

Die Verf. haben eine Reihe von Metalloxyden, die sich leicht zu Oxydulsalzen umwandeln lassen, und deren Säuren mit Silber mehr oder weniger lösliche Verbindungen zu geben vermögen, auf ihre Eigenschaft hin, das photographische Silberbild abzuschwächen, untersucht, u. a. Eisenoxydsalze, Mangansalze, Titansalze, Quecksilbersalze und Cersalze. Von allen diesen Salzen erwiesen sich nur die Ceroxydsalze als praktisch brauchbar. Das schwefelsaure und das salpetersaure Ceroxyd schwächen das Silberbild sehr schnell ab, ohne die Schicht, wie dies bei den Eisenoxydsalzen der Fall ist, gelb zu färben. Die meisten Vortheile bietet das schwefelsaure Ceroxyd; dasselbe giebt zwar bei starker Verdünnung mit Wasser einen Niederschlag von basischem Salz, aber man kann diesen Uebelstand vermeiden, wenn man der Lösung eine kleine Menge Schwefelsäure zusetzt, die mit dem schwefelsauren Ceroxyd ein saures Salz bildet, welches die Gelatine, selbst bei Verwendung concentrirter Lösungen, nicht im Geringsten angreift. Die Schnelligkeit der Abschwächung ist dem Concentrationsgrade der Lösungen entsprechend. Die Leichtigkeit, mit welcher sich das schwefelsaure Ceroxyd in Wasser löst, die grosse Haltbarkeit seiner durch Schwefelsäure angesäuerten Lösungen, die Schnelligkeit seiner Wirkung bei Anwendung concentrirter Lösungen, seine durchaus gleichmässige Wirkung bei allen Concentrationsstufen und endlich der Umstand, dass die Lösungen bis zur Erschöpfung benutzt werden können, machen diesen neuen Abschwächer zu einem sehr brauchbaren und bequemen Hülfsmittel. Auch Bilder auf Bromsilbergelatinepapier können damit abgeschwächt werden, da die Weissen ganz rein dabei bleiben. Die concentrirte Lösung des schwefelsauren Ceroxyds, die sich am besten eignet, da man sie je nach Bedarf verdünnen kann, enthält 10 Proc. des festen Salzes; um sie beliebig mit Wasser verdünnen zu können, ohne die Bildung eines basischen Salzes befürchten zu müssen, setzt man auf je 100 ccm derselben ungefähr 4 ccm Schwefelsäure zu. In dieser Form greift die Lösung die hellen Stellen des Negativs stärker an als die dunkeln Stellen desselben, so dass also gleichzeitig mit der Abschwächung eine Verstärkung der Contraste entsteht; will man dagegen einen Abschwächer haben, welcher die dunkeln Stellen des Negativs schneller angreift als die durchsichtigen Stellen desselben, der also das Bild gleichzeitig harmonischer macht, so verdünne man die concentrirte Lösung des schwefelsauren Ceroxyds mit gleich viel Wasser, so dass man also eine 5-proc. Lösung erhält. (Bull. Soc. franç. de Phot. *1900.* 2. Sér., **-16**, 103.) *f*

Die Tonung von Bromsilbergelatine-Papierbildern und Diapositiven mit Kupfersalzen.

Von W. B. Ferguson.

Der Verf. hat das bekannte Kupfertonverfahren für Bromsilber- und Chlorbromsilbercopien insofern modificirt, als er an Stelle des Ammoniumcarbonats als Lösemittel neutrales Kaliumcitrat verwendet. Seine Vorschrift lautet, wie folgt: Man setzt je eine 10-proc. wässerige Lösung an von Kupfersulfat, von neutralem Kaliumcitrat und von Ferricyankalium. Zum Gebrauche mischt man 75 ccm der Kupferlösung mit 570 ccm der Kaliumcitratlösung und setzt dann 66 ccm der Ferricyankaliumlösung zu. Die entstehende klare, smaragdgrüne Lösung hält sich gut, und die damit behandelten Bilder erhalten erst einen purpur-schwarzen, dann, bei längerer Einwirkung des Bades, einen kirschrothen Ton, während die Weissen der Bilder vollkommen rein erhalten bleiben. Setzt man der Kupferlösung Weinsäure zu und neutralisirt mit Natriumcarbonat, so erhält man bei Zusatz von Ferricyankaliumlösung ein Bad, welches langsam tont und eine braune Farbe liefert. In diesem Falle bleiben aber die Weissen nicht ganz so rein wie vorher. (Phot. Journ. *1900.* **24**, 133.) *f*

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Der Consum von Gold und Silber in der Industrie.

Der Verbrauch an Edelmetallen, ausser zu Münzzwecken, lässt sich nur annäherungsweise schätzen. Die Direction der französischen Münze giebt dafür folgende Zahlen: Der industrielle Consum an Gold beträgt in Frankreich 16 000 kg pro Jahr, in England 15 500 kg, in den Verein. Staaten 14 000 kg, Deutschland 13 200 kg, Schweiz 8596 kg, Italien 5000 kg, Russland 4087 kg, Oesterreich-Ungarn 2807 kg, Belgien und Holland 3100 kg. Im Silberverbrauch steht Nordamerika an der Spitze mit 247 799 kg, Deutschland 150 000 kg, Frankreich 150 000 kg, England 140 000 kg, Russland 95 000 kg. (Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1900.* **59**, 43.)

Der Verbrauch von Gold in der Industrie in Deutschland ist etwas höher als oben angegeben und beträgt nach A. Soetbeer und amtlichen Erhebungen 15 000 bis 16 000 kg jährlich. *nn*

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