

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 28. April 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 34.)

No. 14. 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.

Ersatz der Drahtnetze und Sandbäder.

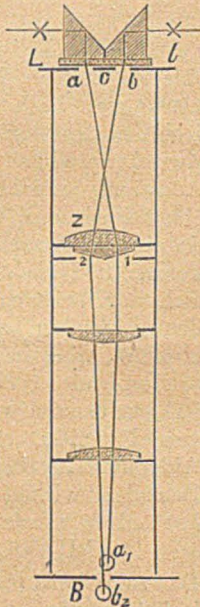
Von F. Utz.

Statt der in No. 27 der „Chemiker-Zeitung“¹⁾ empfohlenen dünnen Aluminiumplatten empfiehlt Verf. die Benutzung von dünnen Eisenblechen. Dieselben seien ebenso brauchbar wie Aluminiumplatten, hätten vor diesen aber den Vorzug grösserer Billigkeit. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 289.) s

Neuer Photometeraufsatz.

Von F. F. Martens.

Die zu vergleichenden Lichtquellen L und l beleuchten durch zwei Reflexionsprismen und eine Milchglasscheibe hindurch die beiden Oeffnungen a und b . Die Lichtstrahlen durchlaufen das Zwillingsprisma Z mit den Hälften 1 und 2, dann einige Linsen und treffen schliesslich die Blende B . Durch Z werden je zwei Bilder von a und b erzeugt, von welchen jedoch nur a_1 und b_2 derart in die Oeffnung der Blende B fallen, dass das Auge des Beobachters die Hälften 1 und 2 des Zwillingsprismas durch a und b (bezw. L und l) gleichzeitig beleuchtet sieht. Durch Verschiebung des Aufsatzes auf der Photometerbank wird auf gleiche Helligkeit eingestellt. Bei einer vervollkommenen Form des Apparates ist das Contrastprincip zur Anwendung gebracht, und die Helligkeit der Vergleichsfelder wird auf beinahe das Doppelte vermehrt durch Beleuchtung der beiden Seiten einer Gypsscheibe, ähnlich wie bei dem Bunsen'schen Photometeraufsatz mit Spiegelung der beleuchteten Flächen. Zur vergleichweisen Ermittlung der Empfindlichkeit verschiedener Formen von Photometeraufsätzen wurde aus zahlreichen Einstellungen die Grösse der Abweichungen procentisch festgestellt, und es ergab sich ein nahezu übereinstimmender Einstellungsfehler von 0,5 Proc. bei dem neuen und bei dem Photometerkopf nach Lummer-Brodhun, während der Fehler beim Bunsen'schen Photometeraufsatz zu 2,0 Proc. und bei demjenigen nach Jolly zu 1,7 Proc. ermittelt wurde. Der geringe Preis spricht gleichfalls für die Anwendung des neuen Photometeraufsatzes. (Journ. Gasbeleucht. 1900. 43, 250.) r



Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks.

Von C. Frenzel.

Die Aehnlichkeit des Ammoniaks mit dem Wasser ist die Ursache bereits mehrerer Arbeiten zur Feststellung seiner Eigenschaften gewesen, ohne dass diese zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt hätten. Deshalb hat Verf. namentlich die Leitfähigkeit des flüssigen reinen Ammoniaks einer erneuten Untersuchung unterworfen und sie in Uebereinstimmung mit den von Kohlrausch erhaltenen Ergebnissen sehr klein gefunden, nämlich bei -79°C . zu $1,33 \cdot 10^{-7}$. Der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit betrug 1,9 Proc., fiel aber, wie beim Wasser, rasch in dem Maasse, als das Ammoniak verunreinigt wurde. Wasserzusatz übte einen geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit aus, woraus geschlossen werden muss, dass es nur zum geringen Theile zur Bildung von Ammoniumhydroxyd verwendet wird. Der schwach basische Charakter der wässrigen Ammoniaklösungen dürfte deshalb auf einen weitgehenden Zerfall des in ihnen enthaltenen Ammoniumhydroxydes in Ammoniak und Wasser zurückzuführen sein. Das Ammoniak selbst ist als schwache dreibasische Säure anzusehen, wie dies ja auch sein sonstiges chemisches Verhalten wahrscheinlich macht. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 477, 487, 493.) d

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak.

Von Edward C. Franklin und Charles A. Kraus.

Es gelang, einen für die quantitative Bestimmung geeigneten Apparat zu construiren; das zur Verwendung kommende flüssige Ammoniak wurde dadurch gereinigt, dass seine Dämpfe durch ein Filter aus sorgfältig ge-

glühtem Asbest geleitet und dann wieder verdichtet wurden. Die mit einer grossen Zahl von Verbindungen angestellten Versuche zeigen, dass Salze meist in flüssigem Ammoniak weniger dissociirt sind, als in Wasser. Die Grenze der molecularen Leitfähigkeit binärer Salze in Ammoniak bei -38° beläuft sich auf 290–340 Kohlrausch-Einheiten. Ostwald's Verdünnungsgesetz erwies sich für binäre Salze als annähernd zutreffend. Silberjodid ist dissociirt, aber weniger als andere binäre Salze. Quecksilberchlorid bildet die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$, welche beim Erwärmen unter Atmosphärendruck in $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, identisch mit Mercurdiammoniumchlorid, übergeht. Die Leitfähigkeit von Quecksilber- und von Silbercyanid ändert sich nur wenig mit der Verdünnung. Von ternären Salzen wurde nur Strontiumnitrat untersucht; dasselbe besitzt hohe moleculare Leitfähigkeit, die, ebenso wie in wässriger Lösung, ihr Maximum langsamer als bei binären Salzen erreicht. Viele Nitroverbindungen sind in Ammoniak gute Leiter, einige kommen darin den binären Salzen nahe. Auch Amide, saure wie basische, sind im Allgemeinen gute Leiter; sie wirken, in Ammoniak gelöst, auf Indicatoren ein. Die Befunde Cady's, dass Ammoniaklösungen der Alkalimetalle ohne Polarisation an den Elektroden leiten, wurden bestätigt; die Leitfähigkeit dieser Lösungen ändert sich nicht oder sehr wenig mit der Concentration. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 277.) sp

Verfahren zur Ermittlung des Leitungsvermögens mässig mit Wasser verdünnter Doppelsalzlösungen.

Von J. G. Mac Gregor und J. H. Archibald.

Die Verf. kommen zu den folgenden Ergebnissen: 1. In einer Anzahl von ihnen untersuchter Lösungen lässt sich das Leitungsvermögen der Lösungen, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion enthalten, vermittelst der Dissociationstheorie berechnen, bis zu einer Concentration von etwa 1 Grammäquivalent auf 1 l. 2. Das Leitungsvermögen von Doppelsulfaten des Kaliums und Kupfers lässt sich in ähnlicher Weise bis zu einer Concentration von etwa 0,1 g berechnen und hat bei Concentration 1 einen bedeutend geringeren Werth als der unter der Annahme berechnete, dass Doppelmoleküle nicht vorhanden seien. 3. Das Leitungsvermögen äquimolecularer einfacher Lösungen von Zink- und Kupfersulfat und von Kalium- und Natriumsulfat lässt sich innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers bis zur Concentrationseinheit berechnen. 4. Die Lösungen von Doppelsalzen haben bei der Concentrationseinheit eine bedeutend geringere Leistungsfähigkeit als die äquivalenten Mischungen. 5. Die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werthen des Leitungsvermögens von Doppelsalzlösungen und äquivalenten Mischungen und zwischen den in diesen beiden Fällen beobachteten Werthen sind solche, wie sie durch das Vorhandensein von Doppelmolekülen in beiden und in wenig grösserer Anzahl auch in den Doppelsalzlösungen wie in äquivalenten Mischungen bedingt werden würden. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 16.) d

Die Becquerelstrahlen und die neuen Metalle: Polonium, Radium und Aktinium. Von Paul Bary. (Rev. Phys. Chim. 1900. 4, 145.)

2. Anorganische Chemie.

Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen.

Von A. Partheil und E. Mannheim.

Arsenquecksilber As_2Hg_3 kann nach Amort durch Einleiten von Arsenwasserstoff in alkoholische Quecksilberchloridlösung nach der Gleichung: $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{As}_2\text{Hg}_3 + 6\text{HCl}$ erhalten werden. Quecksilberantimonid lässt sich auf analogem Wege nicht erhalten, dagegen durch Einwirkung von Antimonwasserstoff auf trockenes Quecksilberchlorid. Beim langsamen Ueberleiten des Gases über gepulvertes Quecksilberchlorid nimmt dieses augenblicklich eine rein gelbe Farbe an, die bei längerer Einwirkung in Braun, dann allmählich in Schwarz übergeht. Die Reaction ist dann quantitativ verlaufen im Sinne der Gleichung: $2\text{SbH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{Sb}_2\text{Hg}_3 + 6\text{HCl}$. Man vermischt das gepulverte Quecksilberchlorid mit Zuckerpulver, da bei Anwendung von unvermishtem Quecksilberchlorid sich das Salz nach kurzer Zeit so fest an die Glaswände anlegt, dass der durchstreichende Antimonwasserstoff nicht mehr zur Wirkung kommen kann. Aus dem Reactionsproducte wird der Zucker mit warmem 50-proc. Weingeist ausgewaschen und

¹⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 286.

das Antimonquecksilber im Vacuum getrocknet. Sb_2Hg_3 ist ein dunkelgraues schweres Pulver; beim Erhitzen im Probirrohr sublimirt Quecksilber, während das Antimon zu Antimontrioxyd verbrennt, das sich in schönen spiessigen Krystallen an den Gefässwänden ansetzt. — Lässt man auf Quecksilberantimonid im Druckrohr Jodalkyl einwirken, so bildet sich neben Quecksilberjodid wesentlich das Quecksilberjodiddoppelsalz eines Tetraalkylstiboniumjodids, entsprechend der Gleichung: $Sb_2Hg_3 + 8RJ = 2[SbR_4J + HgJ_2] + HgJ_2$. Die Reaction wurde mit Aethyl- und Propyljodid durchgeführt. Aus den Quecksilberjodiddoppelsalzen konnten durch feuchtes Silberoxyd leicht Lösungen der freien quaternären Stiboniumbasen gewonnen werden, aus denen die Verf. eine Anzahl von Salzen und Doppelsalzen herstellten. (Arch. Pharm. 1900. 238, 166.)

3. Organische Chemie.

Ueber die Sauerstoffäther der Harnstoffe und Methylisoharnstoffe.

Von Julius Stieglitz und Ralph H. Mc Kee.

In Fortsetzung ihrer Versuche über die Umwandlung von Cyanamiden in Alkylisoharnstoffe¹⁾ haben die Verf. gefunden, dass die Cyanamide der secundären aromatischen Basen, z. B. Methylphenylcyanamid, ebenso leicht wie Phenylcyanamid, wenngleich auf anderem Wege, durch Anlagerung von Alkoholen in die entsprechenden Isoharnstoffäther übergeführt werden können. Die Alkylphenylcyanamide werden nämlich, ähnlich den Carbodiimiden, bedeutend schneller als in saurer Lösung (Behandlung mit trockener Chlorwasserstoffsäure und Alkohol) durch Natriumalkoholat (in 1—2 Tagen) in Isoharnstoffe übergeführt. So wurde der *as*-Aethyl-*iso*-phenylmethylharnstoff (Iminophenylmethylcarbaminsäureäthylester), $C_6H_5.N(CH_3).C(OC_2H_5):NH$ in folgender Weise dargestellt: 13,2 g Methylphenylcyanamid (1 Mol.), in 50 g absolutem Alkohol gelöst, wurden langsam unter Kühlung in eine Lösung von Natriumäthylat eingetragen. Nach 2 Tagen wurde Kohlensäure eingeleitet, Wasser zugesetzt, mit Aether aufgenommen, gewaschen, getrocknet, der Aether abdestillirt, das zurückbleibende Oel fractionirt destillirt; bei der zweiten Destillation wurde der Siedepunkt zu 137° bei 21 mm Druck bestimmt. (Ausbeute 90 Proc. der berechneten.) Der isomere *as*-Methyl-*iso*-phenyläthylharnstoff $C_6H_5.N(C_2H_5).C(:NH).OCH_3$ wurde aus Phenyläthylcyanamid, Methylalkohol und Natriummethylat durch 1½-tägiges Stehen erhalten. Er bildet ein Oel, welches auch bei -18° nicht fest wurde, und siedet bei 126° unter 15 mm Druck. — Zwecks Darstellung des Methylisoharnstoffes (Iminocarbaminsäuremethylester), $NH_2.C(OCH_3):NH$ verfahren die Verf., wie folgt: 64 g (1 Mol.) gut getrocknetes Silbercyanamid, Ag_2N_2C , wurden mit 112 g (14 Mol.) wasserfreiem Methylalkohol bedeckt und in die durch Eis gekühlte Mischung 37,5 g (4 Mol.) trockne Chlorwasserstoffsäure geleitet. Nach 10-tägigem Stehen konnten die Verf. durch Einengen etc. gut ausgebildete, vierseitige Prismen von Methylisoharnstoffhydrochlorid

$NH_2.CN + HO.CH_3 + HCl \rightarrow NH_2.C(:NH).OCH_3.HCl$ gewinnen, welche weiter gereinigt wurden. Dieses Hydrochlorid bildet lange schmale Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol, es schmilzt unter Abgabe von Methylchlorid bei 130°. Das Chlorid giebt, mit Silberoxyd und Wasser behandelt, eine sehr stark alkalische Lösung der freien Base. Mit der Darstellung dieser Base und der näheren Untersuchung der Eigenschaften der neuen Verbindungsreihe sind die Verf. beschäftigt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 807.)

Ueber d- und l-Sorbose und ihre Configuration.

Von Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein.

Nach den eingehenden Untersuchungen der Verf. ist die bei der Einwirkung von Alkali auf Galaktose neben der Tagatose entstehende Pseudo-Tagatose identisch mit l-Sorbose. Die Isolirung dieser Ketose gelingt durch Behandeln der methylalkoholischen Zuckerlösung mit Anilin, wobei sich Pseudo-Tagatose krystallisirt abscheidet, während aus der Mutterlauge beim Eindampfen d-Tagatose erhalten werden kann. Die Lösung von d-Sorbose und Pseudo-Tagatose (l-Sorbose) liefert eine racemische Verbindung; ferner haben beide Ketosen denselben Schmelzpunkt (von 154°) und drehen das polarisirte Licht gleich stark in entgegengesetzter Richtung. Auch die Osazone der beiden Sorbosen verhalten sich analog wie die Zucker. Mit dem l-Sorbosazon ist l-Gulosazon identisch. Reducirt man die beiden Sorbosen mit Natriumamalgam und lässt Benzaldehyd einwirken, so entstehen einerseits Dibenzal-d-Sorbit und Tribenzal-d-Idit, andererseits die Antipoden dieser Körper. Die Idite bzw. deren Benzalverbindungen zeigten mit den aus der d- und l-Idonsäure dargestellten Hexiten volle Uebereinstimmung. Analog wie die Sorbite konnte der bisher nur als Syrup bekannte l-Idit aus der Benzalverbindung unter Einwirkung von Schwefelsäure krystallisirt erhalten werden. Wie die Benzalverbindungen, so zeigten auch die Verbindungen der Hexite mit Formaldehyd, d. h. der Triformal-d-Sorbit und Triformal-d-Idit, bezüglich der Schmelzpunkte und des optischen Drehungsvermögens volle Uebereinstimmung mit den entsprechenden Derivaten

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 202; D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 1491.

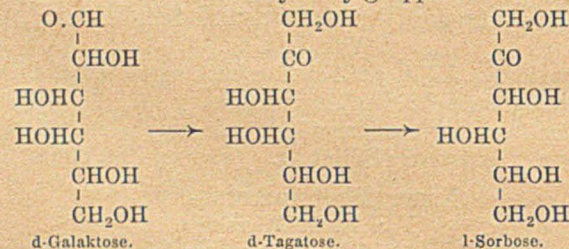
der beiden l-Hexite. Diese Resultate bestätigen somit die von Bertrand²⁾

für d-Sorbose aufgestellte Configuration: $CH_2OH - \overset{OH}{\underset{H}{|}}C - \overset{H}{\underset{OH}{|}}C - \overset{OH}{\underset{H}{|}}C - CO - CH_2OH$,

ausserdem auch die Bildung von Sorbit und Idit bei der Reduction des Zuckers. Der als l-Sorbose zu betrachtenden Pseudo-Tagatose

kommt die Formel $CH_2OH - \overset{H}{\underset{OH}{|}}C - \overset{OH}{\underset{H}{|}}C - \overset{H}{\underset{OH}{|}}C - CO - CH_2OH$ zu. In der Bildung

der l-Sorbose aus d-Galaktose haben wir das erste Beispiel für die directe Umwandlung der Dulcit-Reihe der Hexosen in diejenige des Mannits. Leicht lässt sich diese Umwandlung in der Weise erklären, dass aus d-Galaktose als Zwischenprodukte d-Tagatose und aus dieser durch intramoleculare Umlagerung des an das Kohlenstoffatom 3 gebundenen Wasserstoffs und der Hydroxylgruppe l-Sorbose entsteht:

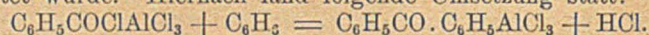


(Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1900. 19, 1.)

Zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Reaction.

Von J. Boeseken.

Die von Friedel und Gustavson für die Wirkung des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Ketonsynthese gegebenen Erklärungen, nach welchen das Aluminiumchlorid zunächst mit dem Kohlenwasserstoff in Reaction treten sollte, wobei nach Friedel ein Zwischenproduct wie z. B. $C_6H_5AlCl_2$, nach Gustavson zunächst ein Additionsproduct von 3 Mol. des Kohlenwasserstoffs mit 1 Mol. Aluminiumchlorid, wie z. B. $(C_6H_5)_3AlCl_3$ entstehen sollte, sind sehr unwahrscheinlich, da einerseits noch kein Körper von dem Typus $C_6H_5AlCl_2$ isolirt werden konnte und auch die nach Gustavson auftretenden Zwischenprodukte sich nur bei Gegenwart von Wasser bilden, welches aber gerade bei den genannten Ketonsynthesen störend wirken würde; ausserdem beobachtet man in vielen Fällen, dass 1 Mol. Aluminiumchlorid nicht 3, sondern nur 1 Mol. eines Kohlenwasserstoffs mit einem Säurechlorid zu condensiren vermag. Zur Klärung der Frage hat Verf. das schon von Perrier erhaltene Additionsproduct von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid $C_6H_5COClAlCl_3$ dargestellt und auf dieses 1 Mol. Benzol einwirken lassen, wobei die Bildung von 1 Mol. Chlorwasserstoff beobachtet wurde. Hiernach fand folgende Umsetzung statt:



Das Additionsproduct des Benzophenons und Aluminiumchlorids, welches isolirt wurde, liefert mit Wasser glatt das freie Keton. Auch mit Toluol und Anisol liefert das Benzoyl-Aluminiumchlorid unter Abspaltung von Salzsäure Ketonderivate wie $C_6H_5CO.C_6H_4.CH_3AlCl_3$ und $C_6H_5CO.C_6H_4OCH_3AlCl_3$, welche Körper krystallisirt erhalten wurden und mit Wasser in die entsprechenden Ketone zerfallen. Ausser mit Benzoylchlorid wurden auch Additionsproducte der Chloride der drei Nitrobenzoesäuren und der Benzolsulfonsäure mit Aluminiumchlorid dargestellt. Diese Körper reagieren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Anisol in der oben besprochenen Weise, und es wurden aus den Verbindungen der Ketone bzw. des Sulfons mit Aluminiumchlorid die Ketone bzw. das Sulfon durch Kochen mit 80-proc. Alkohol erhalten. Nach diesen Untersuchungen wirkt das Aluminiumchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Reaction im Gegensatz zu der Ansicht von Friedel und Gustavson zuerst auf das Säurechlorid ein, und es verläuft die Synthese der Ketone und Sulfone in folgenden 3 Phasen:

1. $R-COCl + AlCl_3 = R-COCl.AlCl_3$,
2. $R-COClAlCl_3 + C_6H_6$ (oder ein Homologes) $= R-CO-C_6H_5AlCl_3 + HCl$,
3. $R.CO.C_6H_5AlCl_3 + nH_2O = R.CO-C_6H_5 + AlCl_3.nH_2O$.

(Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1900. 19, 19.)

Zur Kenntniss

der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen.

Von A. Hantzsch.

Ogleich allgemein angegeben wird, dass die von Triamidotriphenylmethan ableitbaren Farbbasen ausser den einfach sauren, echten Farbstoffsalzen auch noch zweifach saure (meist grüne) und dreifach saure (meist gelbe) Salze bilden, so sind letztere doch in festem Zustand nicht isolirt worden. Dem Verf. ist es nun gelungen, ein solches dreifach saures Farbstoffsalz und das dazu gehörige Carbinolsalz in der Reihe des Hexamethylviolett zu isoliren. Die bromwasserstoffsäuren Salze sind nämlich so beständig, dass sie wenigstens annähernd rein gewonnen werden können, und namentlich auch ihr verschiedenes Verhalten in wässe-

²⁾ Chem.-Ztg. 1898. 22, 309.

riger Lösung charakterisirt werden konnte, wobei zugleich die Umwandlung des Carbinolsalzes in das Farbstoffsalz verfolgt werden kann. Der Zustand des Tribromhydrates vom Krystallviolett-Leukohydrat $\text{HO.C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{HBr})_3$ und des Tribromhydrates vom Krystallviolett $\text{BrN}(\text{CH}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C} : [\text{C}_6\text{H}_4 . \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{HBr})_2$ in wässriger Lösung wurde exact durch Leitfähigkeitsversuche ermittelt, wobei sich zwischen dem dreifach sauren Carbinolsalz und dem dreifach sauren Farbstoffsalz ein viel schärferer Unterschied ergab, als durch die mangelhaften Ergebnisse der Analyse. Das Farbstoffsalz leitet sehr viel besser (ist viel stärker hydrolysiert) als das Carbinolsalz. Das Carbinoltribromhydrat verhält sich auch elektrisch wie ein normales Triamidotriphenylmethan-Salz. Das Farbstofftribromhydrat wird dagegen fast völlig gespalten in normal ionisirtes, nicht hydrolysiertes Monobromhydrat und 2 Mol. freie Bromwasserstoffsäure. Die normalen Triamidobasen sind gewissermaßen dem Aluminiumhydrat, die Farbbasen dem Kaliumhydrat vergleichbar. — Versuche über die Basen aus Anilinfarbstoffen zeigen, dass 3 verschiedene Basen existiren, welche aus Rosanilinfarbstoffen entstehen: 1. Echte Farbammoniumbasen; farbig, ätherunlöslich. Nur in wässriger Lösung existirend, vom Dissociationsgrade der Alkalien und des Tetramethylammoniumhydrates, also sehr starke, aber im Wesentlichen einsäurige Basen. 2. Pseudoammoniumbasen; die längst bekannten Carbinole, also farblos und ätherlöslich. Anilinähnliche, schwache, dreisäurige Basen; Salze ebenfalls farblos, aber langsam in die Farbstoffsalze übergehend. Carbonate nicht existenzfähig. 3. Imid- oder Anhydrid-Basen; farbig und ätherlöslich. Mit Säuren, auch mit Kohlensäure, sofort die Farbstoffsalze regenerirend. Die Bildung der 3 Basen aus den Farbstoffsalzen und ihre Uebergänge erfolgen so: Aus dem Farbstoffsalz entsteht durch 1 Mol.-Gew. Natron primär die echte Farb-Ammoniumbase; dieselbe isomerisirt sich in wässriger Lösung langsam zur Pseudoammoniumbase und anhydriert sich durch überschüssiges Alkali rasch zur Imidbase, die sich wiederum langsam zur Pseudoammoniumbase hydratisirt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 752.) δ

Ueber J. Abel's Dibenzolazo- β -dinaphtholmethan und Dinitroso- β -dinaphtholmethan.

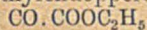
Von Richard Möhlau und E. Strohbach.

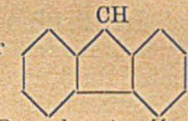
Im Jahre 1892 fand J. Abel gelegentlich seiner Versuche über die Condensation zwischen Formaldehyd und Naphtholen, dass sich Benzoldiazoniumchlorid und salpetrige Säure mit β -Dinaphtholmethan zu Verbindungen vereinigen, welche er auf Grund von Analysen als Dibenzolazo- β -dinaphtholmethan und Dinitroso- β -dinaphtholmethan auffasste. Die Verf. haben nun gefunden, dass die angeblich in dieser Weise zusammengesetzten Körper identisch sind mit Benzolazo- β -naphthol und α -Nitroso- β -naphthol. Das Dibenzolazo- β -dinaphtholmethan und das Dinitroso- β -dinaphtholmethan sind daher aus der chemischen Literatur zu streichen. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 805.) β

Ueber Fluoren- und Inden-Oxalester.

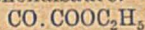
Von Wilhelm Wislicenus.

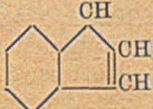
Unter Bezugnahme auf die Arbeit J. Thiele's¹⁾ welcher durch Condensation von Cyklopentadien mit Oxalester zweifellos den Cyklopentadienoxalester erhalten hat, theilt Verf. mit, dass es ihm gelungen ist, unter analoger Benützung der Reactionsfähigkeit einer Methylengruppe zwischen zwei Aethylendoppelbindungen $\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2:\text{C}:\text{C}$, den



Fluorenoxalester  darzustellen. 3,4 g Natrium-

äthylat wurden in Benzol unter Zugabe von 7,3 g Oxalester gelöst und eine Benzollösung von 8,4 g technischem Fluoren (E. Merck, Schmelzpunkt 109—110°) zugegeben. Aus dem Reactionsproducte erhielt Verf. ein sehr dickflüssiges, gelbes Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrt, den Fluorenoxalester. Derselbe wurde in warmem Benzol gelöst und durch Zusatz des 2—4-fachen Volumens Petroläther gereinigt; er krystallisirt dann in glänzenden, intensiv gelb gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt 74—76°. Er ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief rothe Färbung, welche jedoch rasch verschwindet. Verf. hat die Kupfer- und Nickelverbindung als gelb-braune bzw. zeisig-grüne amorphe Fällung erhalten beim Mischen der alkoholischen Lösung mit dem Metallacetat. Die Quecksilberverbindung ist krystallinisch. Das Phenylhydrazon bildet gelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 150—151°. Durch Verseifen des Fluorenoxalesters mittels 15-proc. Natronlauge und Ansäuern entsteht ein gelber Niederschlag, der aus Eisessig in gelben glänzenden Prismen krystallisirt; dies ist wahrscheinlich die Fluorenoxalsäure. — In analoger Weise wurde der



Indenoxalester  dargestellt, welcher aus der

wässrigen Lösung seiner Alkaliverbindung durch Säuren direct als krystallinischer gelber Niederschlag vom Schmelzpunkt ca. 80° ausfällt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 771.) β

Borneol und Isoborneol.

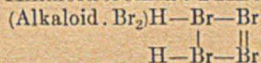
Von F. W. Semmler.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Linalool⁵⁾ machte Verf. die Beobachtung, dass man im Zinkstaub ein vorzügliches Mittel hat, um tertiären Alkoholen unter geeigneten Bedingungen den Sauerstoff zu entziehen; secundäre und primäre Alkohole reagiren bei dieser Einwirkung äusserst träge oder gar nicht. Schliesst man Isoborneol mit der doppelten Menge Zinkstaub in Bomben ein und erhitzt $\frac{1}{2}$ Std. auf ca. 220°, so ist die Reaction beendigt. Aus diesem Versuche hat sich ergeben, dass im Isoborneol zweifellos ein tertiärer Alkohol vorliegt; da die Sauerstoffentziehung sehr leicht vor sich geht, folgt ferner, dass das bei der Reaction entstandene Hydrocamphen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ als Kohlenstoffskelett dem Isoborneol zu Grunde liegt. Aus dem Borneol durch Einwirkung von Zinkstaub den Sauerstoff zu entfernen, gelingt nicht. Wie sich weiter ergab, liegt auch dem Borneol ein Hydrocamphen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ zu Grunde. Dasselbe hat aber im Gegensatz zu dem aus Isoborneol gewonnenen, welches Verf. Isohydrocamphen nennen will, einen viel höheren Schmelzpunkt; es löst sich schwerer in Alkohol, auch krystallographisch sind beide Körper verschieden. Das Borneol steht zum Isoborneol nicht im Verhältniss einer Stereoisomerie, sondern das Isoborneol ist nicht nur ein tertiärer Alkohol, sondern gehört auch einem anderen Typus als das Borneol an. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 774.) δ

Perbromide der Chinaalkaloide.

Von A. Christensen.

Während die wichtigsten Perjodide der Alkaloide seit Langem ausführlich beschrieben worden sind, hat man bis jetzt nur ganz flüchtig die entsprechenden Bromverbindungen einiger Alkaloide untersucht. Verf. hat nun viele solcher Bromverbindungen der 3 wichtigsten Chinaalkaloide — Chinin, Cinchonin und Cinchonidin — hergestellt und in der vorliegenden eingehenden Arbeit beschrieben; er hat nachgewiesen, dass die Perbromide dieser 3 Alkaloide sich ganz anders verhalten als die Perjodide, indem diese letzteren nur Jodwasserstoff und freies Jod (d. h. der eine Theil des Jods ist nur ganz schwach an das Alkaloid gebunden und lässt sich selbst durch Schwefeldioxyd, Natriumthiosulfat oder Zinnchlorid zu Jodwasserstoffsäure reduciren) enthalten, während die Bromverbindungen das Brom in 3 verschiedenen Formen enthalten. Und zwar ist 1. das Brom mit dem Alkaloid auf dieselbe Weise verbunden, wie das Brom in Bromäthylen eingeht, 2. als Bromwasserstoff und schliesslich 3. als freies Brom. Auch der Bromwasserstoff ist in 2 Formen vorhanden, indem die eine Hälfte das Alkaloid neutralisirt, während die andere Hälfte in Verbindung mit dem Brom ein saures Perbromid bildet und sich analytisch verschieden von der ersteren Hälfte verhält. — Ferner hat Verf. die interessante Beobachtung gemacht, dass das mit dem Alkaloid näher verbundene Brom nicht substituirt, sondern nur addirt ist. — Weiter hat Verf. constatirt, dass die Perbromide leicht gebildet werden können, wenn man das Alkaloid in Eisessig löst, danach einen Ueberschuss von Bromwasserstoff und schliesslich nach und nach Brom zu der etwas erwärmten Flüssigkeit zufügt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Perbromid in grossen Krystallen aus. Die 3 Perbromide der Chinaalkaloide haben alle folgende Formel: Alkaloidbromid. $2\text{HBr}.\text{Br}_2$, und die Constitution derselben kann als



aufgefasst werden. — Von den Bromiden, welche der Verf. näher untersucht und beschrieben hat, sei u. A. Folgendes erwähnt: Chinindibromidperbromid ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HBr}.\text{Br}_2$), grosskrystallinisches, schweres, orangerotes Pulver, das kein Wasser enthält. Es bildet ein schönes, krystallinisches Quecksilbersalz: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HBr}.\text{HgBr}_2$. — Chinindibromid ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$). Dieser Körper ist in Wasser, Aether und Chloroform schwer löslich, in Weingeist aber leicht löslich. Er giebt Thalleiochin-Reaction und fluorescirt blau mit mehreren Sauerstoffsäuren. Es bildet eine weisse, amorphe Masse, die beim Reiben elektrisch wird. — Chinindibromidnitrat ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HNO}_3$), rhombische Krystalle. — Dibromherapathit ($4\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.3\text{H}_2\text{SO}_4.2\text{HJ}.\text{J}_4$). Das Aussehen ist wie Herapathit. Es bildet dünne Blätter. — Cinchonindibromidperbromid ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HBr}.\text{Br}_2$) bildet einen gelben krystallinischen Bodensatz aus quadratischen Blättern. — Cinchonindibromid ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$) wird durch Behandlung des Perbromides mit Schwefeldioxyd erhalten. Die Lösung wird in der Kälte mit einem Ueberschuss von Natronlauge gefällt. Die Krystalle sind wasserfrei; in Wasser und Aether sind sie fast unlöslich, in Weingeist dagegen leicht löslich. — Cinchonindibromidchlorhydrat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HCl}.2\text{H}_2\text{O}$, nadelförmige Krystalle, in Wasser leicht löslich. — Cinchonindibromidbromhydrat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HBr}.2\text{H}_2\text{O}$, schöne prismatische Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Cinchonindibromidsulfat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.\text{H}_2\text{SO}_4.(6\text{H}_2\text{O}?)$, in kugelförmigen Krystallgruppen erhalten, die aus äusserst feinen Nadeln bestanden. — Cinchonindibromidnitrat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HNO}_3.\text{H}_2\text{O}$,

¹⁾ Chem.-Ztg. Report. 1900. 24, 108.

⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 2520.

weisse, glänzende rhombische Krystalle, die kaum so leicht löslich sind wie die anderen Verbindungen. — Cinchonindibromidperbromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$ bildet nur schwierig Krystalle, stellt vielmehr eine zerfliessende gelb-braune Masse dar. Es giebt beim Liegen an der Luft leicht Brom ab. — Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ ist ein weisses, krystallinisches Pulver, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser und Aether. (Videnskabernes Selskabs Skrifter. 1900. 9, 253.) *h*

Zur Kenntniss des Morphins.

Von A. Partheil und A. Gronover.

Die Angaben über das basische Spaltungsproduct, welches durch Erhitzen von Methylmorphinmethinmethylhydroxyd erhalten wird, weichen sehr von einander ab. Die Verf. haben festgestellt, dass die Angaben von Hesse und von Knorr richtig sind. Es entsteht Trimethylamin. (Arch. Pharm. 1900. 238, 161.) *s*

Ueber die Alkaloide der Samen von Anagyris foetida.

Von E. Schmidt.

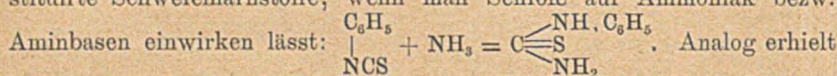
Anagyris foetida ist eine in Südfrankreich, Algier und in den sonstigen Küstenländern des Mittelmeeres wild wachsende Papilionacee. Die Samen enthalten, wie aus den Untersuchungen von E. Schmidt und seinen Schülern hervorgeht, Cytisin $C_{11}H_{13}N_2O$ und Anagyrin $C_{15}H_{22}N_2O$. Bezüglich der Bindungsweise des Sauerstoffatoms im Anagyrin-Molekül wurde festgestellt, dass dasselbe, ebenso wie das Sauerstoffatom im Cytisin, weder als Hydroxylgruppe, noch als Ketongruppe, noch als Aldehydgruppe vorhanden ist. Durch Brom werden beide Alkaloide in Dibromsubstitutionsproducte verwandelt. Während aber das Cytisin als eine secundäre Base fungirt, ist das Anagyrin nach seinem Verhalten gegen Jodalkyle als eine tertiäre anzusprechen. Mit Rücksicht hierauf und auf den Mehrgehalt von C_4H_8 in der Elementarzusammensetzung könnte vielleicht das Anagyrin ein am Stickstoffatom butyrlirtes Cytisin sein: Cytisin $C_{11}H_{13}NO \cdot NH$, Anagyrin $C_{11}H_{13}NO \cdot NC_4H_9$. — Litterscheid prüfte nun auf Veranlassung von E. Schmidt die Reaction von Cytisin mit den Halogenverbindungen der vier isomeren Butyle. Bei der Einwirkung von Isobutyljodid und von secundärem Butyljodid auf Cytisin wurden kleine Mengen von Butylcytisin erhalten, jedoch war wegen der geringen Ausbeute die Frage der Identität mit dem Anagyrin noch nicht zu entscheiden. — Litterscheid stellte weiter eine Anzahl von Salzen und Doppelsalzen des Anagyrins dar. Derselbe versuchte auch den directen Nachweis einer Butylgruppe im Anagyrin nach der Methode von Herzog und Meyer, jedoch erfolglos. Sollte eine Butylgruppe vorhanden sein, so würde also die Methode, welche für Methyl- und Aethylgruppen erprobt ist, bei kohlenstoffreicheren Alkylen im Stich lassen. (Arch. Pharm. 1900. 238, 184, 191.) *s*

Verhalten

des Cytisins, des Carpaïns und des Conhydrins zu Phenylsenfö.

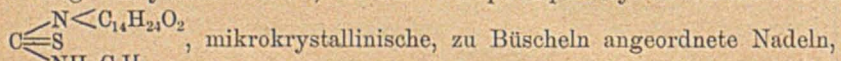
Von F. M. Litterscheid.

Unter Addition der Componenten bilden sich mit Leichtigkeit substituirte Schwefelharnstoffe, wenn man Senföle auf Ammoniak bezw. Aminbasen einwirken lässt:

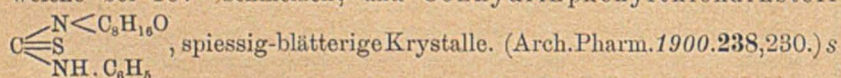


erf. Cytisinphenylthioharnstoff $\begin{array}{c} \text{N} < C_{11}H_{13}NO \\ \text{C} = \text{S} \\ \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$, welcher nadel-

förmige Krystalle bildet, ferner Carpaïnphenylthioharnstoff



welche bei 107° schmelzen, und Conhydrinphenylthioharnstoff



Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus γ -Amidophenol und Oxyazobenzol. Von C. Ris. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 796.)

Ueber die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin und Isorosindulin. Von Richard Möhlau und W. Schapowschnikoff. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 799.)

Nachtrag zu: Die Halogenderivate des Hexamethylentetramins. Von M. Hoehnel. (Arch. Pharm. 1900. 238, 163.)

Ueber das Anagyrin. Von M. Klostermann. (Arch. Pharm. 1900. 238, 227.)

4. Analytische Chemie.

Ein neuer Indicator.

Von J. Formanek.

Als Indicator für die Titration von Säuren wie Alkalien empfiehlt Verf. das Alizarinröth B von Dahl & Co., Barmen. Der Farbstoff, welcher der Gruppe der Oxazine und Thiazine angehört, bildet ein schwarz-grünes Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht mit schmutzig grüner Farbe löslich ist. Alkohol nimmt den Farbstoff schwerer als Wasser mit fleischrother Farbe auf. Wird die conc. wässrige Lösung

des Farbstoffs verdünnt, so färbt sie sich ebenfalls fleischroth. Durch verdünnte Säuren wird die grüne Lösung des Alizarinröths carminroth, durch Basen geht die rothe Farbe in Grün über. Sehr scharf tritt dieser Farbenschlag auch bei sauren bezw. alkalischen Flüssigkeiten ein, denen eine kleine Menge der Farbstofflösung zugesetzt wurde. Nach den Versuchen des Verf. ist der neue Indicator bezüglich der Empfindlichkeit dem Lackmus und der Azolithminsäure gleichzustellen. Zum Tüpfeln eignen sich Filtrirpapierstreifen, welche einerseits mit der wässrigen Lösung von Alizarinröth, andererseits mit einer vorsichtig bis zur reinen Grünfärbung mit Normallauge versetzten Lösung des Farbstoffs imprägnirt werden. Das in ersterer Weise hergestellte Reagenspapier zeigt nach dem Trocknen eine fleischrothe Farbe, während das mit der schwach alkalischen Farbstofflösung bereitete Papier grün gefärbt ist. Die Titration von Carbonaten muss bei der Verwendung des neuen Indicators analog wie bei Lackmus unter Erhitzen vorgenommen werden. Bei Gegenwart von Ammonsalzen, Salzen des Aluminiums und anderen schwach basischen Oxyden ist der Farbenschlag des neuen Indicators nicht scharf; dasselbe ist aber auch bei Lackmus der Fall. Das Alizarinröth G, welches dieselben Eigenschaften wie der oben erwähnte Farbstoff zeigt, ist in Alkohol fast unlöslich. (Ztschr. analyt. Chem. 1900. 39, 99.) *st*

Quantitative Bestimmung des Ozons.

Von N. Teclu.

Der vom Verf. zur quantitativen Bestimmung des Ozons verwendete Apparat besteht aus einem weiten ca. 30 cm langen Glasrohre, an dessen Enden in der Richtung der Achse je ein engeres mit Glashahn versehenes Glasrohr angeschmolzen ist. Der Abstand der Glashähne von den Enden des weiteren Glasrohres beträgt je 5 cm und der Inhalt des durch die Glashähne abgeschlossenen Raumes ca. 160 ccm. An den einen Glashahn schliesst sich ein 15 cm langes Glasrohr an, während das zweite Glasrohr mit Hahn vor seiner Mündung rechtwinkelig gebogen wird, so dass jeder Schenkel ca. 5 cm lang ist. Durch das letztere Rohr gelangt das auf Ozon zu prüfende Gas entweder durch Druck oder durch Saugen in das weitere Glasrohr. Zur Bestimmung des Ozongehaltes füllt man das längere, gerade Glasrohr bis zum Glashahn mit 2-proc. Jodkaliumlösung, setzt auf das Rohr einen durchbohrten Kautschukstopfen und taucht dasselbe in eine 2-proc. Jodkaliumlösung, welche sich in einem Glasfläschchen von ca. 300 ccm Inhalt befindet; gleichzeitig wird das Glasrohr durch den Stopfen luftdicht mit dem Flaschenhalse verbunden. Das Glasfläschchen hat nahe am Boden einen Tubus und ist durch diesen mittels Gummischlauchs mit einem zweiten tubulirten Gefässe, das Quecksilber enthält, verbunden. Durch Heben des letzteren Gefässes gelangt beim Oeffnen des Glashahnes Jodkaliumlösung zu dem zu prüfenden Gase. Sind etwa 30–40 ccm Jodkaliumlösung in das weite Glasrohr eingetreten, so wird der Glashahn geschlossen und das Gefäss mit Quecksilber gesenkt; alsdann hebt man den Apparat aus dem Jodkaliumfläschchen, schüttelt den Inhalt 5 Minuten lang kräftig durch und titirt die durch Jodausscheidung gelb gefärbte Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Essigsäure angesäuert wurde, mit $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung. Da 1 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat = 0,00008 g des aus Jodkalium Jod abscheidenden Ozon-Sauerstoffs entspricht, so findet man diesen durch Multiplication der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung mit 0,0008. Die Berechnung des verwendeten Gasvolumens geschieht in bekannter Weise. (Ztschr. analyt. Chem. 1900. 39, 103.) *st*

Ersatzmittel für Salzsäure bei der Prüfung auf Carbonate.

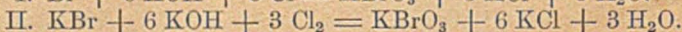
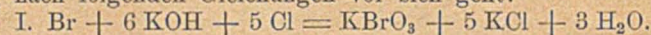
Von Joseph W. Richards und Norman S. Powell.

Die Verf. versuchten als Ersatzmittel für Salzsäure, welche unterwegs schwierig zu transportiren ist, saures Kaliumsulfat, Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure, also feste Substanzen, und prüften mit diesen Reagentien in wässriger Lösung Calcit, Dolomit, Magnesit, Siderit etc. Dabei hat sich ergeben, dass Weinsäure das beste Reagens ist und Citronensäure ihm am nächsten steht. Beide Substanzen geben in jedem Falle befriedigende Resultate. Oxalsäure verursacht ebenfalls stets in heisser Lösung ein Aufbrausen, sie ist aber nicht so stark wie die beiden ersten Säuren. Einige Sulfide brausen ebenfalls mit den 4 Reagentien auf und entwickeln Schwefelwasserstoff wie mit Salzsäure, so dass in diesem Falle der Geruch zwischen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entscheidend ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 117.) *γ*

Eine neue titrimetrische Bestimmung der Bromide neben Chloriden und Jodiden.

Von J. v. Weszelszky.

Wie schon früher ⁷⁾ angedeutet wurde, gründet sich des Verf. Trennung der Chloride, Bromide und Jodide darauf, dass Jodide schon in saurer Lösung durch Chlor zu Jodsäure oxydirt werden, während eine entsprechende Oxydation von Brom bezw. Bromiden nur in alkalischer Lösung nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Wie die Versuche zeigten, wirkt die durch Einleiten von überschüssigem Chlor in Kalilauge entstehende Chlorsäure bei der Reaction nicht störend, nur muss man die Lösung, um die zunächst gebildete unterchlorige

⁶⁾ Vergl. bereits Chem.-Ztg. 1899. 23, 1060.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1899. 23, 125.

Säure vollständig in Chlorsäure überzuführen, nicht nur erwärmen, sondern vollständig austrocknen. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Enthält die zu prüfende Substanz kein Jod, so wird die Lösung mit ca. 1 g Kaliumcarbonat und mit Chlorwasser (etwa der 3-fachen Menge, welche zur Oxydation des Broms erforderlich ist) versetzt, zum Kochen erhitzt und hierauf zur Trockene eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 100—150 ccm Wasser auf, giebt Jodkalium und verdünnte Säure hinzu und titirt mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat. Der Bromgehalt ergibt sich durch Multiplication der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung mit 0,001333. — Liegen jodhaltige Materialien vor, so wird der zur Analyse von Braunstein gebräuchliche Apparat verwendet, dessen Kolben ca. 200—250 ccm fasst, und welcher ausschliesslich eingeschlossene Glasverbindungen hat. Das Uebertreiben von Brom bzw. Chlor geschieht durch Kohlensäure. Nachdem der Kolben mit der zu untersuchenden, nicht zu stark angesäuerten Lösung beschickt ist, giebt man eine zur Oxydation des Jodes, sowie des Broms hinreichende Menge Chlorwasser hinzu, verbindet mit dem Kohlensäureapparat und dem Absorptionsgefäss, welches ca. 1 g Aetzkali und eben die Kugel mit Wasser gefüllt enthält. Man erwärmt den Kolben, um das unveränderte Brom und Chlor überzutreiben, und leitet, sobald die Destillation im Gange ist, so lange Kohlensäure durch den Apparat, als dieselbe noch von der Lauge absorbiert wird, d. h. bis das Kaliumhydroxyd in Carbonat übergeführt ist. Alsdann wechselt man zum Ausspülen des Ableitungsrohres die Vorlage mit einem mit etwas Wasser beschickten Becherglas, unterbricht das Erhitzen des Kolbens und das Durchleiten von Kohlensäure, wodurch das Wasser in das Ableitungsrohr gesaugt wird, welches beim erneuten Durchleiten von Kohlensäure wieder ausfliesst. In dem Inhalt des Absorptionsgefässes, welches mit dem Spülwasser vereinigt wird, bestimmt man das Brom; die im Kolben enthaltene Jodsäure wird nach Zusatz von Jodkalium wie bekannt titirt, wobei sich der Jodgehalt der ursprünglichen Lösung durch Multiplication der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat mit 0,0021 ergibt. Die Bestimmungen von Jod und Brom werden durch salpetrige Säure, Oxalsäure nicht beeinflusst; dagegen müssen etwa vorhandene Arsen- und Antimonverbindungen vor der Ausführung der Bestimmung mit Schwefelwasserstoff, Eisen durch Erhitzen der Lösung mit Kaliumcarbonat entfernt werden. Besonders geeignet ist das Verfahren, wenn es sich um die Ermittlung von geringen Mengen Brom und Jod neben viel Chloriden — wie in Mineralwässern — handelt. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 81.) *st*

Nachweis von Borsäure in Boraten.

Von H. Bornträger.

Nach dem Verf. ist der bekannte Nachweis von Borsäure in Boraten durch Flammenfärbung des mit Alkohol und Schwefelsäure versetzten Salzes nicht der schärfste, sondern man erhält sofort eine stärkere Grünfärbung der Flamme beim Erhitzen der Borate mit Flusssäure oder mit Ammonitrat und Salmiak, ferner beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Salzsäure, oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Werden Borate mit Salzsäure oder mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure allein erhitzt, so tritt keine Grünfärbung der nicht leuchtenden Flamme ein, dagegen erhält man eine Grünfärbung beim directen Erhitzen von freier Borsäure auf einem Platinblech. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 92.) *st*

Ueber die Analyse von Molybdänlegirungen.

Von H. Bornträger.

1 g der Legirung wird in 50 ccm Königswasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung eingedampft und die Salpetersäure mittels Salzsäure verjagt. Zur Trennung des aus dem Metall gebildeten Molybdäntrichlorids von der in der Legirung vorhandenen Molybdänsäure behandelt man den Eindampfrückstand mit 50-proc. Alkohol, wobei die Hauptmenge der Molybdänsäure ungelöst zurückbleibt. Die alkoholische Molybdänlösung wird noch einmal eingedampft und der Rückstand mit 50-proc. Alkohol aufgenommen, wobei man den Rest der Molybdänsäure ungelöst erhält. In der Lösung kann das Molybdän als Oxyd bestimmt werden, während man die Molybdänsäure direct wägen kann. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 91.) *st*

Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Cellulose.

Von C. Beck.

Die Untersuchungen des Verf., der nach den verschiedenen Verfahren in Watte, Filtrirpapier, Stroh, Holzwole, Weizenkleie, Gerstengries und in feinstem Weizenmehl Rohfaserbestimmungen ausführte, zeigen, dass die Lebbin'sche Methode⁸⁾ — Erhitzen des Materiales mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd — die grössten Differenzen giebt, hierauf folgt die Methode von König⁹⁾, welcher mit schwefelsäurehaltigem Glycerin arbeitet. Die beste Uebereinstimmung wurde nach Henneberg (Behandeln des Materiales mit Alkali und Schwefelsäure) erhalten. Die nach Lebbin erhaltene Rohfaser enthält im Vergleich zu der nach den übrigen Methoden gewonnenen Rohfaser am meisten Eiweissstoffe und Pentosane; ausserdem scheint aber auch, wie der niedrige Kohlenstoffgehalt von 39,48 Proc. der Rohfaser zeigt, eine theilweise Oxydation kohlenstoffhaltiger Körper eingetreten zu sein. Betreffs des Pentosangehaltes ist die König'sche Rohfaser am reinsten; jedoch wird nach diesem Verfahren die Cellulose am meisten angegriffen.

⁸⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 45.

⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 27.

Trotzdem wurden in einigen Fällen, z. B. bei Kleie und Mehl, nach König höhere Resultate als nach Henneberg erhalten, was Verf. auf die Widerstandsfähigkeit von noch nicht näher charakterisirten Körpern gegen schwefelsäurehaltiges Glycerin zurückführt. Auf Grund seiner Versuche kommt Verf. zu folgendem Schlussresultat: Das Lebbin'sche Verfahren hat weder einen wissenschaftlichen, noch einen praktischen Werth. Die Rohfaserbestimmung nach König dürfte sich vielleicht zur Untersuchung von Viehfutter und Faeces eignen. Zum Vergleiche der feineren Mehlproducte liefert das Henneberg'sche Verfahren die zuverlässigsten Anhaltspunkte. — Die Differenzen, welche Verf. bei Rohfaserbestimmungen nach König erhalten hat, führt dieser auf Nichteinhaltung der vorgeschriebenen Temperatur von 131—133° zurück. Ohne Mühe soll sich diese Temperatur bei der Verwendung von Glycerin vom spec. Gew. 1,229 oder 1,23 einhalten lassen, vorausgesetzt, dass man lufttrockene Substanzen verwendet und die Flüssigkeit nur schwach sieden lässt. Im Gegensatz zum Verf. empfiehlt König seine Methode gerade zur Bestimmung der Rohfaser in feinen Mehlen, da die nach Henneberg mit Säure erhaltene Flüssigkeit in Folge des hohen Stärkegehaltes nur schwierig filtrirt. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- und Genussmittel 1900. 3, 158.) *st*

Ueber den Nachweis von kleinen Mengen Zucker im Harn.

Von F. Eschbaum.

Verf. empfiehlt die Osazonprobe nach Emil Fischer in folgender Ausführung. Man giebt in ein Reagensglas gleiche Volumtheile von Erbsen- bis Bohnengrösse salzsaures Phenylhydrazin und krystallisirtes Natriumacetat, füllt mit dem Harn und schüttelt das gut verschlossene Glas, bis sich die Reagentien gelöst haben. Dann stellt man das Reagensglas in ein siedendes Wasserbad, entfernt die Wärmequelle und lässt das Reagensglas bis zum völligen Erkalten des Wasserbades in demselben stehen. Bei dem geringsten Zuckergehalte hat sich das Osazon in kleinen Krystallen abgeschieden, die unter dem Mikroskope untersucht werden. Das Wesentliche ist die intensiv gelbe Farbe in Gemeinschaft mit der krystallinischen Structur. Reagirt der Harn alkalisch, so muss er für die Osazonprobe mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt werden. Die Anwesenheit von Eiweiss beeinflusst die Reaction nicht. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 288.) *s*

Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinnstfasern.

Von F. H. van Leent.

Zum Nachweise von Indigo, bzw. anderen Farbstoffen, besonders in Wolle, empfiehlt Vert. nachstehendes Verfahren: Die zu loser Wolle zerzupften Fäden des Gewebes werden in einem Reagensglase mit geschmolzenem reinen Phenol übergossen und unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt, wobei das Phenol den Indigo nach zweimaliger Behandlung vollständig löst. Die blaue Lösung wird abgegossen, die Fasern 2—3 Mal mit starkem Alkohol ausgewaschen und ausgepresst. Lag reiner Indigo vor, so hinterbleibt die Wolle rein weiss. Wird die blaue Phenollösung mit viel Alkohol versetzt, so scheidet sich das Indigoblau zum grössten Theil aus, während die Lösung von dem ebenfalls durch das Phenol aufgenommenen Indigroth eine rothe Farbe zeigt. Von den übrigen blauen Farbstoffen wird nur Indophenol durch Phenol der Faser entzogen. Prüft man ein Gewebe, das mit verschiedenen Farbstoffen, z. B. mit Indigo, Anthracenblau und Indigo mit Sandelholz, gefärbt war, in obiger Weise, so löst sich nur Indigo, und man beobachtet unter dem Mikroskope theils farblose, theils blaue und roth-braune Fasern. Der Vortheil bei der Anwendung von Phenol besteht ausser der leichten Aufnahme von Indigo darin, dass die Faser bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen wird. Zum Nachweise von Indigo in Baumwolle ist Phenol weniger zu empfehlen, da dieses ausser Indigo auch Indoin löst. (Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 92.) *st*

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Natürliches Mineralwasser.

Von G. Popp.

Verf. hat kürzlich eine grosse Reihe der halbnatürlichen (d. h. natürlichen, welche durch Ausscheiden einzelner Stoffe oder durch Vermehrung vorhandener Bestandtheile verändert sind) rheinischen, nassauischen und Harzer Mineralwässer neben künstlichem Selterswasser und mehreren natürlichen kohlensauern Tafelwässern verglichen und dabei folgende Beobachtungen gemacht: Die natürlichen, stark kohlensauern Mineralwässer schieden die Kohlensäure beim Ausgiessen in dem Glase in gleichmässigen kleinen Bläschen erst allmählich aus. Dieselben beschlugen die Glaswände wie mit einem feinen Thau, schmeckten schwach prickelnd und adstringirend, aber nicht sauer und liessen den eigenthümlichen Mineralcharakter deutlich wahrnehmen. Die halbnatürlichen, mit Kohlensäure stark übersättigten Mineralwässer entbanden dagegen die Kohlensäure mehr explosiv. Die Gasblasen waren grösser, stiegen rasch an die Oberfläche und setzten sich nicht so gleichmässig thauartig an die Glasfläche. Die meisten derartigen Wässer zeigten keinen Mineralgeschmack, sondern sie schmeckten salzig oder nur nach Kohlensäure

und einige empyreumatisch. Die Proben von künstlichem Mineralwasser unterschieden sich kaum von den Halbfabrikaten. Es ist hieraus ersichtlich, dass in dem unveränderten natürlich-kohlensauren Mineralwasser die Kohlensäure fester gebunden ist, als in dem vorher mit Luft in Berührung gewesenen und in seinen Mineralbestandtheilen veränderten Wasser. Weiter hat Verf. beobachtet, dass, während die besseren natürlichen Mineralwässer keimfrei sind, die Halbfabrikate stets mehr oder weniger Mikroorganismen enthalten. Nach dem Verf. müsste demnach der Begriff „natürliches Mineralwasser“ dahin definiert werden, dass unter „natürlichem“ Mineralwasser nur solches Wasser zu verstehen ist, das ohne willkürliche Veränderung seiner Mineralbestandtheile so in Flaschen oder Krüge gefüllt wird, wie es die Mineralquelle liefert. Alle anderen Mineralwässer sind ihrer Herstellungsweise entsprechend zu bezeichnen. (Ztschr. öffentl. Chem. 1900. 6, 124.) β

Nachweis von gekochter Milch.

Von F. Schaffer.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass bei der Methode des „Schweiz. Lebensmittelbuches“ der Zusatz von Wasserstoffsperoxyd vergessen sei. Empfehlenswerther sei die Prüfung mittels *p*-Phenylendiamin in folgender Ausführung: Zu 10 ccm Milch werden 1 Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung (0,2-proc.) und 2 Tropfen *p*-Phenylendiaminlösung (2-proc.) zugesetzt und stark geschüttelt. Ungekochte Milch wird sofort schön blau. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1900. 38, 169.) s

Formaldehyd als Conservierungsmittel für Milch.

Von J. Moechel.

Auf Grund einer mehrere Hunderte von Proben umfassenden Versuchsreihe, bei welcher ein Präparat („Preservaline“) zur Verwendung kam, das sich als 1,587-proc. Formaldehyd erwies, und von dem 1–2 Löffel voll auf 40 Quart (ca. 40 l) Milch empfohlen waren, kommt Verf. zu folgendem Schluss: Um Zersetzung der Milch zu verhüten, ist es vollkommen zulässig, (reinen) Formaldehyd in geeigneter Menge der Milch zuzusetzen; doch muss dieser Zusatz sofort nach dem Melken erfolgen und nicht später, also nur von dem Molkerei-Leiter. (Kansas City Medical Record 1900. 17, 73.) β

Freie Fettsäuren im Olivenöle.

Von Russell W. Moore.

Da in manchen italienischen Olivenölen viel freie Fettsäuren zugegen sind, so ist für den Import von Olivenölen nach den Vereinigten Staaten folgende Methode zur Feststellung des Gehaltes der Olivenöle an freien Fettsäuren angenommen worden: Man verwendet eine Pipette, welche genau 7,05 g Oel fasst, löst diese Menge in 50 ccm 10-proc. Salzlösung und titirt mit $\frac{1}{4}$ -Alkalilösung unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator. Nach jeder Alkalizugabe wird der Inhalt der Flasche gut durchgeschüttelt, und man fährt damit fort, bis eine bleibende Rosa-färbung erhalten wird. Da 7,05 g genau das Viertel des Moleculargewichtes der Oleinsäure betragen und $\frac{1}{4}$ -Alkalilösung verwendet worden ist, so giebt die Anzahl der verbrauchten ccm der letzteren den Procentgehalt der im Oel enthaltenen freien Fettsäure, berechnet auf Oelsäure, an. Diese Methode kann auch für feste Fette angewendet werden, wenn man die Salzlösung vorher erwärmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1900. 19, 223.) γ

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Thees.

Von A. Beythien, P. Bohrisch und J. Deiter.

Nach den Untersuchungen der Verf., welche 130 Proben der verschiedensten Theesorten — ganz billige und theuere Waare — prüften, schwanken das wasserlösliche Extract zwischen 29,53 und 44,75 Proc., die Mineralbestandtheile zwischen 5,32 und 6,40 Proc. und die wasserlösliche Asche zwischen 2,08 und 3,99 Proc. In keiner der untersuchten Proben konnten Blätter anderer Pflanzen, ebenso wenig fremde Farbstoffe nachgewiesen werden. Die Versuche zeigten weiter, dass der Preis eines Thees in keiner Beziehung zu irgend einem analytisch festgestellten Bestandtheile steht. Dagegen lässt sich die Güte bzw. der Preis eines Thees, wenigstens bei einiger Uebung, nach dem Geruch und Geschmack des wässerigen Auszuges beurtheilen. Bei der Extractbestimmung des Thees liefert das von Trillich für Kaffee ausgearbeitete und von Bujard für Thee empfohlene Verfahren, nach welchem das Extract aus dem specifischen Gewicht des unter Kochen hergestellten wässerigen Auszuges berechnet wird, keine brauchbaren und bis 10 Proc. zu niedrige Resultate, da der Thee weit schlechter als Kaffee extrahirt wird. Einwandfreie Zahlen liefert die indirecte Extractbestimmung, nach welcher 5 g Thee in einem Becherglase von ca. 1 l Inhalt mit 750 ccm Wasser erhitzt und $\frac{1}{4}$ Std. im Sieden erhalten werden. Die Flüssigkeit filtrirt man unter Zuhilfenahme der Wasserluftpumpe durch ein lose über eine Saugflasche gebundenes Leinwandstück von ca. 15 cm Durchmesser und extrahirt die zurückbleibenden Blätter noch 4 Mal in derselben Weise. Die ausgezogenen Theeblätter werden hierauf bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei der Extractbestimmung muss der Feuchtigkeitsgehalt des Thees berücksichtigt werden. Für Massenanalysen empfiehlt es sich auch, zur Extractbestimmung 3 g fein gepulverten Thee auf kreisförmig geschnittene Leinwandstücke von 20 cm Durchmesser zu bringen, welche zu einem Säckchen geformt,

zugebunden und entsprechend beschwert in einen mit Wasser beschickten Emailletopf gehängt werden. Man erhitzt zum Kochen und sorgt für steten Zu- und Abfluss des Wassers. Die Extraction ist beendet, sobald das Wasser farblos abfließt. Die Säckchen werden hierauf aus dem Wasser genommen, geöffnet, oberflächlich getrocknet und das extrahirte Theepulver von der Leinwand entfernt und nach vollständigem Trocknen gewogen. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1900. 3, 145.) st

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Resaldol.

Von A. Eichengrün.

Unter diesem Namen bringen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld ein neues Darmantisepticum in den Handel. Dasselbe bildet ein hellbraunes, in Wasser und Säuren (Mageninhalt) unlösliches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther. Es ist das Acetylderivat eines Reactionsproductes zwischen Chlormethylsalicylaldehyd und Resorcin, welches durch Einwirkung von 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des ersteren entsteht. Aus dem so erhaltenen Producte der empirischen Formel $C_{20}H_{14}O_5$ wird das Resaldol durch Acetylierung gewonnen und stellt die Diacetylverbindung dar. Es ist bei Körpertemperatur in verdünnter Soda (Darmsoda) langsam, aber vollständig löslich, wobei die Acetylgruppen abgespalten werden und die Diresorcylylverbindung in Freiheit gesetzt wird. Es zeigt eine stark alkalisch-antiseptische und gleichzeitig adstringirende Wirkung, so dass es als ein Darmantisepticum mit adstringirender Nebenwirkung zu bezeichnen ist. (Pharm. Central-H. 1900. 41, 223.) s

Einfluss des Wassergehaltes auf das Drehungsvermögen alkoholischer Camphorlösungen und die Werthbestimmung des Camphorspiritus.

Von A. Partheil und A. v. Haaren.

Die Verf. zeigen, wie man auf Grund der Kenntniss des spec. Gewichtes und der Polarisation eines Camphorspiritus dessen Zusammensetzung aus Alkohol, Wasser und Camphor berechnen kann. (Arch. Pharm. 1900. 238, 164.) s

Darstellung von Terpinhydrat.

Von L. Keutmann.

Terpinhydrat erfreut sich als Arzneimittel einer steigenden Werthschätzung. Nach den Angaben der Lehrbücher sollen zur Darstellung desselben 8 Th. Terpinöl, 2 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und 1 Th. Weingeist gemischt werden. Nach dem Verf. erzielt man sehr gute Resultate, wenn man den Alkohol durch Wasserstoffsperoxydlösung ersetzt. Innerhalb weniger Stunden beginnt in der in flachen Schalen dem Tageslichte ausgesetzten Mischung die Bildung von Terpinhydratkrystallen. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 296.) s

Ueber Verfälschung der Flores Koso. Von O. Kösters. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 306.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber den

organischen Phosphor der Frauenmilch- und Kuhmilchfaeces.

Von Paul Müller.

Aus den Untersuchungen des Verf. fällt sofort die Thatsache in die Augen, dass sich die für die Quotienten $\frac{N}{P}$ erhaltenen Werthe nur relativ wenig von einander unterscheiden, einerlei, ob es sich um Kuhmilch- oder Frauenmilchfaeces handelt. Diese Versuche bestätigen somit nicht die bedeutenden Differenzen, die Knöpfelmacher zwischen dem Frauenmilch- und Kuhmilchkoth gefunden hat. Die Ursache dieses Widerspruches in den Versuchsergebnissen muss in der unvollständigen Entfernung der Phosphate bei Knöpfelmacher gesucht werden, durch die ein allzu hoher Nucleingehalt der aschereichen Kuhmilchfaeces vortäuscht werden musste. Verf. kann aus seinen Versuchen nur einen Schluss ableiten, dass das Kuhmilchcasein im vollkommen normalen Säuglingsdarm nicht mehr phosphorreiche Verdauungsrückstände hinterlässt, als das Frauenmilchcasein, für welches er mit Knöpfelmacher eine vollständige Resorption annimmt, und dass ferner auch der Erwachsene bei Aufnahme mittlerer Milchmengen in der Ausnutzung des Caseinphosphors nicht hinter dem Säugling zurücksteht. — Was den Nachweis der Lecithine im Milchkoth betrifft, so ergab sich in allen Fällen ein positives Resultat; es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das Lecithin zum grössten Theil aus der eingeführten Nahrung stammt. Für die übrigen Fälle wird man die Möglichkeit in Betracht ziehen müssen, dass dasselbe nur von den Verdauungssäften und Stoffwechselproducten des Darmcanals herrührt. (Ztschr. Biolog. 1900. 39, 451.) ω

Einfluss des Coffeins auf die Gewichtsveränderungen eines Hundes und auf das Volumen des ausgeschiedenen Harns.

Von H. Ribaut.

Die Versuche, welche an einem Hunde bei ausschliesslicher, nicht ganz ausreichender Fleischnahrung mit abwechselnden coffeinfreien und

Coffein-Perioden angestellt wurden, ergaben Resultate, welche den bisher auf Grund der Hoppe-Seyler'schen Versuche geltenden Anschauungen gerade zuwiderlaufen. Die in den coffeinfreien Perioden regelmässige Abnahme des Körpergewichtes kam bei regelmässiger Darreichung von Coffein jedes Mal zum Stillstand oder schlug sogar in Zunahme um. Damit ging eine gleichfalls ganz constante Verminderung der durchschnittlichen täglichen Harnmenge einher. Die Schwankungen der mittleren Temperatur erklären diese Erscheinungen nicht, da sie mit ihnen nicht conform liefen. (Bull. gén. Thérap. 1900. 139, 485.) *sp*

Ueber die toxikologische Stellung der Raphiden.

Von L. Lewin.

Raphiden sind nadelförmige Krystallbündel von Calciumoxalat, welche in mit Schleim erfüllten Vacuolen eingeschlossen sind. Dieselben finden sich in einer grossen Zahl besonders monokotylar Pflanzen und wurden vielfach als Ursache der Giftwirkung von solchen betrachtet. Verf. kommt unter Berücksichtigung alles vorliegenden empirischen und experimentellen Materials, sowie seiner eigenen systematischen Versuche zu dem Schlusse, dass das Eindringen von Raphiden in thierische Gewebe an sich absolut belanglos sei, dass sie nur, wenn sie in giftigen Pflanzen vorkommen, als Instrumente der Giftübertragung in die entsprechenden Gewebe hinein dienen können. (D. med. Wochenschr. 1900. 26, 237, 263.) *sp*

Ueber Ichthoform.

Von Aufrecht.

Das Ichthoform ist ein schwarz-braunes, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, nahezu geruch- und geschmacklos. An baktericider Wirkung, die gegenüber Streptococcen, Staphylococcen und gegenüber der Fäulnis von Fleisch studirt wurde, ist es dem Jodoform und seinen gebräuchlichsten Ersatzmitteln überlegen, dabei für Thiere sehr wenig giftig. Im Harn war bei seiner Anwendung eine merkliche Abnahme des Indicans und der Aetherschweifelsäuren zu constatiren, so dass man eine Herabsetzung der Darmfäulnis annehmen kann. (Allg. medicin. Centralztg. 1900. 69, 319.) *sp*

Einige Bemerkungen über Aspirin.

Von Friedeberg.

Die Anwendung der Acetylsalicylsäure in der Praxis ergab in Bestätigung der bereits vorliegenden Erfahrungen keine üblen Nebenwirkungen und Erfolge, welche das Präparat überall da an Stelle des Natriumsalicylats empfehlen lassen, wo Nebenwirkungen des letzteren lästig oder schädlich sein könnten. Es ist aber auch dann vorzuziehen, wenn es sich um schnelle Erzielung eines therapeutischen Effectes handelt, z. B. bei schwerem acuten Gelenkrheumatismus oder grösseren Exsudaten. Letztere werden sehr schnell resorbirt. (Centralbl. inn. Med. 1900. 21, 369.) *sp*

„Sirolin“ als Heilmittel und als Prophylacticum bei Erkrankungen der Athmungsorgane.

Von J. Arnold Goldmann.

Das Präparat, ein 10 Proc. Thiokol enthaltender Orangensyrup, von angenehmem Geschmacke und gut bekömmlich, erwies sich bei Tuberkulose sehr gut verwendbar. In leichteren Fällen wurde in 4–6 Mon. völlige Heilung, selbst bei ganz schweren Fällen noch eine Milderung der Krankheitssymptome erreicht. (Wien. med. Pr. 1900. 41, 573, 630.) *sp*

Vergleichende Untersuchungen über die bei Plasmon- und Fleischnahrung ausgeschiedenen Kothe. Von K. Micko. (Ztschr. Biolog. 1900. 39, 430.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Sterilisation des Wassers durch das Lapeyrère-Filter.

Von J. Henry.

Das Verfahren beruht auf einer Combination von Sterilisation und Filtration. Zur Sterilisation dient „Aluminiumkalkpermanganat-Pulver“, bestehend aus 3 Th. Kaliumpermanganat, 10 Th. getrocknetem und pulverisirtem Natriumalaun, 9 Th. ebenso behandeltem Natriumcarbonat und 3 Th. gelöschtem Kalk. 25 g oder höchstens 50 g dieses Pulvers genügen zur sicheren Sterilisation von 100 l Wasser, welches dadurch dauernd roth gefärbt werden muss. Zur Entfernung der ursprünglich vorhandenen wie der bei der Oxydation entstandenen Trübung und gleichzeitig des Permanganatüberschusses dient ein reducirendes Filter, dessen Material Torffaser oder langhaariges Wollgewebe bildet. Das Verfahren soll eine absolut einwandfreie Wasserversorgung gewährleisten. Die Filter werden in allen Grössen vom Taschenapparat bis zu den für den Bedarf von Schulen und ähnlichen Anstalten erforderlichen angefertigt. (Revue d'Hygiène 1900. 22, 233.) *sp*

Schwefelwasserstoffbildung

in den Stadtgräben und Aufstellung der Gattung Aërobacter.

Von M. W. Beyerinck.

Zur Auffindung von Schwefelwasserstoff-Bildnern giebt Verf. eine „Bleiweissprobe“ an. Es werden Platten aus den üblichen schwach alkalischen Nährböden mit so viel Bleiweiss gegossen, dass sie gleichmässig schneeweiss erscheinen. Das Bleiweiss beeinträchtigt das Wachstum der Mikroben sehr wenig, und es erscheinen im Gegensatz zu den ungefärbten Colonien der anderen die von Schwefelwasserstoff-Bildnern

auf solchen Platten braun. Neben der Sulfatreduction, welche die Hauptquelle des Schwefelwasserstoffs bildet, aber nur wenigen Arten, und zwar anaëroben, zukommt, bildet auch die Eiweisszersetzung eine Quelle, und diese wird von einer ganzen Anzahl facultativ oder temporär aërober Gährungserreger bewirkt. Verf. betrachtet diese wegen einiger gemeinsamer Merkmale und theilweiser Uebergänge zwischen den einzelnen Arten sämmtlich als zu einer natürlichen Gattung gehörig, welche er als Aërobacter bezeichnet. Die bekanntesten oder am besten untersuchten Vertreter dieser in ihren gemeinsamen Merkmalen eingehend beschriebenen Gattung sind Bac. lactis aërogenes, Aërobacter viscosus, Bact. coli, Aërobacter liquefaciens. Als Material für die Bildung von Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden können dem Aërobacter nur Eiweisskörper dienen. Auch die den widerlichen Geruch der Stadtgräben bedingenden Körper müssen aus jenen stammen. Sie werden nicht durch Aërobacter-Arten, sondern vorwiegend durch Vibrionen und Spirillen, z. Th. durch Anaëroben, erzeugt. Wahrscheinlich sind sie phosphorhaltige Spaltungsproducte der Proteinkörper. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II.] 6, 194.) *sp*

Ueber den Bau der Bakterien.

Von Feinberg.

Bei Anwendung der Romanowski'schen Färbung (mittels Methylblau-Eosin) und nachfolgender Entfärbung in Alkohol erhält man, vielfach allerdings nur mit sehr concentrirten Farblösungen und verlängerter Färbezeit, bei allen Bakterienarten einen roth bis roth-braun gefärbten Körper oder auch mehrere solche in dem blau gefärbten Protoplasma. Da dieses Verhalten der rothen Körper vollständig mit dem der Kerne in allen thierischen Substanzen übereinstimmt, so erscheint es zweifellos, dass auch alle Bakterien einen besonderen, vom gewöhnlichen Protoplasma differenzirten Kern besitzen. Einige Beobachtungen lassen darauf schliessen, dass auch Kerntheilung stattfindet. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 417.) *sp*

Ueber das Wachsthum der Bakterien.

Von Feinberg.

Besonders die Erscheinungen bei Diphtheriebacillen wiesen auf das Vorkommen von Kerntheilung bei der Vermehrung hin. Diese Erscheinungen wurden durch Verfolgung des Verhaltens der Kerne während des Wachsthums einer ganz jungen Cultur näher erforscht, und die Beobachtungen stehen vollkommen im Einklange mit der Annahme einer Kerntheilung. Analoge Beobachtungen wurden an Heubacillen gemacht. Die Hoffnung, dass bei deren erheblicher Grösse die Bilder noch deutlicher als bei den vorgenannten sein würden, wurde dadurch vereitelt, dass die Kerne fast die ganze Menge der Bakterienleiber ausmachen und das übrige Protoplasma nicht deutlich genug sich davon abhebt. (D. med. Wochenschr. 1900. 26, 256.) *sp*

Zur Physiologie des Bacillus prodigiosus.

Von Georg Ritter.

Im Gegensatz zu den Angaben von Liborius¹⁰⁾, welche zu verschiedenen theoretischen Erörterungen über den Zusammenhang zwischen Gährung und Anaërobie Anlass gaben, stellte Verf. fest, dass B. prodigiosus bei Gegenwart von Pepton allein sich nicht anaërob entwickeln kann, vielmehr hierzu einer zweiten Kohlenstoffquelle in Gestalt eines Zuckers bedarf. Es zeigte sich ferner, dass der genannte Mikrobe überhaupt kein Gährungserreger im eigentlichen Sinne ist, d. h. dass er auf zuckerhaltigen Nährböden kein Gas bildet. Die von Liborius u. A. beobachtete Gasbildung dürfte, wie schon Scheurlen vermuthete, durch Zerlegung des zur Neutralisation verwendeten Alkalicarbonates mittels der vom Prodigiosus erzeugten Säure zu erklären sein, das Wachsthum auf angeblich zuckerfreien Nährböden durch die Verwendung von gewöhnlichem, meist bis zu 0,3 Proc. Zucker enthaltendem Rindfleisch für deren Herstellung. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. [II.] 6, 206.) *sp*

Serumtherapie der Lepra: Cultur des Leprabacillus. Von Juan de Dios Carrasquilla. (Wien. med. Wochenschr. 1900. 50, 654.)

Befund von säurefesten tuberkelbacillenähnlichen Bakterien bei Lungenangrän. Von Lydia Rabinowitsch. (D. med. Wochenschr. 1900. 26, 257.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Bestimmung des Metallgehaltes

gewisser Erze mittels des spezifischen Gewichtes derselben.

Von Otto Witt.

Der Apparat, welchen Verf. zu den Bestimmungen benutzt, besteht aus einem Glaskolben, der ungefähr 500 ccm fasst und mit einem langen Hals (25 mm im Durchmesser) versehen ist. Dieser Hals ist sehr genau in ccm eingetheilt von 0 bis 200; dagegen ist es nicht nothwendig, dass der übrige Theil des Kolben graduirt ist. Die Bergart, die untersucht werden soll, wird zermalmt und schnell getrocknet. 500 g derselben werden genau abgewogen und in den Kolben, der vorher mit Wasser bis zur Marke 0 gefüllt ist, eingebracht. Man beobachtet nun, wie hoch das Wasser durch das Einbringen des Erzes in dem Hals gestiegen ist, und kann dann mittels einer Scala, die vorher durch verschiedene Analysen berechnet worden ist, die Menge des im Erze befindlichen Metalles mit einer Genauigkeit von 0,05 Proc. berechnen. —

¹⁰⁾ Ztschr. Hygiene 1886. 1, 115.

Die Methode ist schnell ausführbar (jeder Versuch nimmt nur ca. 15 Minuten in Anspruch), einfach, wohlfeil und für den Grossbetrieb hinreichend genau. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Mineral nicht mit anderen Bergarten vermischt ist, sonst muss die Scala geändert werden. Am besten passt die Methode für solche Fälle, wo zwei schwere Mineralien mit einander vermischt sind. (Svensk Teknisk Tidsskrift 1900. 30, 42.) *h*

Ueber das Ofenprofil zum Verblasen klarer Eisenerze.¹¹⁾

Von Odelstjerna.

Man befürchtet beim Verhütten von klaren Erzen meist gestörten Ofengang. Verf. meint nun, dass ohne grosse Kosten in einem kleinen Ofen mit gutem Gebläse der Versuch gemacht werden könne. In Bezug auf das zu wählende Ofenprofil behandelt er diese Frage an 5 Profilen vorhandener Oefen, worunter der grösste Holzkohlenofen der Welt, ein moderner cylindrischer Ofen und ein Müsener Ofen sich befinden. Er findet, dass man einen grossen Ofen, um keinen erzfreien Kohlenmantel zu erhalten und mit grosser Kohlenverschwendung zu arbeiten, mit einem starken Mauersatz versehen müsste, um einen Hohlzylinder zu bilden, der sich oben auf den Gestellwänden absetzt. Da beim Hinkle-Ofen die Weitenverhältnisse des Gestelles, Kohlensackes und der Gicht nicht so bedeutend sind, so sind die Verhältnisse hier besser, trotzdem bildeten sich Ansätze auf der Rast. In Detroit wurde ein alter Ofen mit offener Gicht benutzt, bei welchem Gray das Gestell weiter als die Gicht machte. Der Ofen wird mit feinstem Hämatitpulver und faustgrossen Magnetitstücken beschickt; er geht gut, giebt keine Ansätze, verbraucht aber viel Kohle, da die Kohlensackweite unverändert geblieben ist. Der von Lürmann erbaute Müsener Ofen hat cylindrischen Schacht, das Gestell erweitert sich nach unten, das Volumen beträgt $\frac{1}{10}$ des Hofors-Ofens, trotzdem liefert er $\frac{2}{5}$ von dessen Production. Dieser arbeitet ohne Störung und erbläst ein ausgezeichnetes Eisen. Die Beschickung sinkt ganz gleichmässig. Zetsche baute ganz ähnliche Oefen, die alle gut gehen. Sie haben besseren Koksverbrauch, da sie mit Roth- und Brauneisensteinen betrieben werden. Der Bjeloresk-Ofen verhüttet ungerösteten Magnetit, Schweisschlacke und Hämatit mit Holzkohlen und erbläst das beste russische Giessereirohisen mit 0,8—1,0 Proc. Si, 0,2—0,3 Proc. Mn, 3,0—4,0 Proc. C, 0,35—0,50 Proc. P und S in Spuren. Die Lürmann- und Zetsche-Oefen arbeiten gleich gut; in alten schwedischen Oefen, in die man einen Cylinder hineinstellt, müssten sich also Klarerze auch gut verarbeiten lassen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 181.) *nn*

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Elektrogravüre.

Von J. Rieder.

Die Elektrogravüre besteht darin, in eine Stahlplatte die Form eines Stempels vertieft einzuzätzen, indem man sie auf einen mit dem Modell des Stempels versehenen Gypsblock legt, der mit Chlorammoniumlösung getränkt ist, und das Eisen auf elektrolytischem Wege auf den immer grösser werdenden Berührungsflächen des Stahls und des Gypses wegnimmt. Verf. schildert nun die Art, wie es ihm nach und nach gelungen ist, die dem Verfahren innewohnenden Schwierigkeiten zu überwinden, und bildet die zu diesem Zwecke construirte Maschine ab. Vor Allem muss der aus dem Stahl sich ausscheidende Kohlenstoff oft genug durch Abbürsten entfernt und zu diesem Zwecke die Stahlplatte gehoben werden. Sodann muss der Gypsblock nach einiger Zeit durch einen ihm ganz gleichen ersetzt und endlich stets für frische Flüssigkeit an der Berührungsstelle gesorgt werden. Doch muss die Art der Berührung das eine wie das andere Mal stattfinden. Dazu legt die Maschine die Platte während 15 Sec. auf das Modell, hebt sie dann wieder und führt eine immer von Neuem mit Wasser angefeuchtete rotirende Bürste unter ihr hindurch, während gleichzeitig eine Schwammwalze über das Modell geführt wird, die es mit Salzsäure leicht ansäuert. Das Verfahren wird von der Gesellschaft „Elektrogravüre“ in Leipzig-Sellershausen technisch betrieben. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 7, 1.) *d*

Das elektromagnetische Aufbereitungsprincip.

Von E. Langguth.

Auf Grund eingehender Untersuchung der einzelnen in Betracht zu ziehenden Momente fasst Verf. das magnetische Scheidungsprincip in folgende Thesen zusammen. Die angewendeten magnetischen Ströme müssen bei möglichst geringer Spannung eine möglichst grosse Dichte haben, also müssen intensive Felder verwendet werden. Die Durchführung des magnetischen Scheidegutes durch das Magnetfeld muss so geschehen, dass es sich in gleichmässiger geringster Entfernung von dem die Scheidung bewirkenden Pole bewegt. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Scheidegut vor dem Pole vorbeibewegt, muss nach der Magnetisierbarkeit seiner Bestandtheile geregelt werden können. Schwächer magnetische Erze erfordern eine geringere Geschwindigkeit als stärker magnetische. Endlich muss die Scheidung in homogenen Magnetfeldern vor sich gehen. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 500.) *d*

Bemerkungen zum Sammler Tobiansky. Von A. Bainville. (L'Electricien 1900. 20, 199.)

¹¹⁾ Vergl. auch Wiborgh: Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 306.

Die von dem U. S. Office of Standard Weights und Measures zur Untersuchung der elektrischen Urmaasse und Messapparate eingeführten Vereinfachungen. Von Fr. A. Wolff jr. (Electrical World 1900. 35, 361.)

16. Photochemie. Photographie.

Lichtempfindlichkeit des α - und β -Naphthols.

Von E. Vogel.

Wenn man α - und β -Naphthol längere Zeit in Flaschen am Tageslicht stehen lässt, so färben sich die beiden ursprünglich weissen Präparate, und zwar färbt sich das α -Naphthol röthlich-braun, das isomere β -Naphthol dagegen gelblich. (Phot. Mittheil. 1900. 37, 71.) *f*

Ueber die verschiedene Farbe der Silberbilder.

Von R. Ed. Liesegang.

Die verschiedene Farbe des metallischen Silbers in den fixirten photographischen Schichten (bei Gelatinenegativen rein schwarz, bei fixirten, nicht getonten Papierbildern hellgelb etc.) ist zweifellos bedingt durch die verschiedene Grösse der einzelnen Silbertheilchen, welche in dem Bindemittel eingebettet sind. Je feiner das Korn ist, d. h. je weniger Moleküle sich zu einem Complexe vereinigt haben, desto mehr neigt die Farbe des Bildes zum Roth und Gelb. Die schwarzen Bilder sind immer ganz bedeutend grobkörniger als die gelben und rothen. Der Verf. hat einige Beobachtungen gemacht, welche neue Beweise hierfür erbringen. Bringt man schwach ancopirte Bilder auf Chlorsilbergelatine mit überschüssigem Silbernitrat in eine wässrige Gallussäurelösung, so erhält man nach kurzer Entwicklung beim Fixiren gelb-rothe Bilder, nach längerer Entwicklung braune und schliesslich grüne bis grün-schwarze Töne. Je länger das Bild im Entwickler bleibt, um so mehr vergrössert sich das Korn durch Zutritt des nascirenden Silbers. Dass es sich hierbei nicht um etwas Anderes handeln kann, sieht man besonders gut dann, wenn man ein allzu lange entwickeltes Bild mit einer Lösung von Natriumthiosulfat + Ferricyanalkalium abschwächt. Die grüne Form des Silbers geht dabei wieder in die braune und dann in die rothe über. Selbst bei den verhältnissmässig sehr grobkörnigen Trockenplatten kann man die rothe Silberform durch Beschränkung der Reduction auf die äusserste Hülle des Silberhaloids erhalten: hydroschwefligsaures Natrium entwickelt eine überbelichtete Chlorbromsilberplatte roth, ebenso einige Vanadin- und Molybdänsalze. (Apollo 1900. 6, 101.) *f*

Kaliumborotartrat in alkalischen Entwickler.

Von Ben Edwards.

Der Verf. hat gefunden, dass kleine Mengen von Kaliumborotartrat, dem alkalischen Entwickler zugesetzt, verzögernd wirken. Die Wirkung dieses Salzes ist jedoch eine ganz andere als diejenige des jetzt allgemein als Verzögerer angewendeten Kaliumbromids. Während das letztere den Entwicklungsprozess verlangsamt und dabei die Scala der Tonabstufung dadurch abändert, dass es die Spitzlichter (die am stärksten reducirten Stellen) dichter macht und zugleich die Einzelheiten in den Mitteltönen unterdrückt, mithin das negative Bild im Ganzen contrastreicher macht, wirkt das Kaliumborotartrat entgegengesetzt, indem es die den hellsten Lichtern entsprechenden Stellen des Negativs bei der Entwicklung zurückhält, so dass sie nicht zu undurchsichtig werden, dessen ungeachtet aber die Mitteltöne, wie gewöhnlich, mit allen Einzelheiten erscheinen lässt. Bei Verwendung dieses Verzögerers würde es also nicht nöthig sein, die Entwicklerlösung bei der Hervorrufung contrastreicher Aufnahmen (Innenaufnahmen, Momentaufnahmen u. dgl.) stark zu verdünnen, um weiche, harmonische Negative zu erlangen, was entschieden ein Vorzug ist. Für gewöhnlich kann man 5—20 Tropfen einer 10-proc. Lösung des Salzes auf je 30 ccm der Entwicklerlösung zusetzen. Das Kaliumborotartrat ist ein schönes, weisses Salz, das in flachen Blättchen krystallisiert und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. (Photography 1900. 12, 183.) *f*

Pyrogallol und Sauerstoff.

Wenn Aetzkali oder Aetznatron mit einer Lösung von Pyrogallol gemischt wird, welche kein Präservativmittel (z. B. Natriumsulfit) enthält, so absorbiert jedes Atom Pyrogallol 3 Atome Sauerstoff. Bei Zusatz von Ammoniak werden 4 Atome Sauerstoff von jedem Atom Pyrogallol absorbiert, aber die Wirkung, die im Anfange eine sehr schnelle ist, lässt nach einiger Zeit beträchtlich nach. Die auf diese Weise erhaltene dunkelbraune Substanz enthält 85 Proc. der ursprünglichen Menge von Pyrogallol. Sie ist löslich in Wasser, und es kommt ihr wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{20}O_{16}$ zu. Im Verlaufe des Processes bildet sich Kohlendioxyd, welches sich mit dem überschüssigen Alkali verbindet. Im ersten Stadium der Oxydation entsteht eine Substanz, welche dem Purpurogallin ähnelt. Sie ist roth, krystallisierbar und in Aether löslich; ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{20}O_{11}$. Nachdem die Reaction beendet ist, stellt das Product ungefähr 10 Proc. der ursprünglichen Menge an Pyrogallol dar. Die Formel desselben ist $C_{16}H_{16}O_{12}$, es ist gleichfalls in Aether löslich. Nur durch eingehende Versuche wird sich ermitteln lassen, welches von diesen beiden Producten während des Entwicklungsprocesses mit Pyrogallol sich in der Schicht des Negativs bildet. (Brit. Journ. Phot. 1900. 47, 229.) *f*