

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 19. Mai 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 40.)

No. 17. Jahrgang XXIV.

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

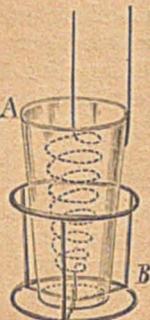
Abdruck dieser Original-Excerpts ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Neue Elektroden für elektrolytische Wägungen.

Von A. Hollard.

Die Elektrode für die Aufnahme des zu bestimmenden Elementes ist ein fast cylindrischer, umgekehrter abgestumpfter Kegel A, welcher aus einem reinen Platinblech gebildet wird. Die Ränder desselben sind ohne Anwendung von Loth an einander geschweisst. Die Grundflächen dieses abgestumpften Kegels haben die Durchmesser 4,3 cm und 3,2 cm und seine Leitlinie ist 6,5 cm lang. Ein Platinstiel (iridiumhaltiges Platin) ist mittels Gold an dem Kegelstumpf angeschmolzen. Die andere Elektrode B besteht aus einer Platindraht-Spirale, welche sich der Gestalt der ersten Elektrode anpasst und auf einer Unterlage mit 3 Armen ruht. Die 3 Arme bilden die Radien eines Kreises von 4,5 cm Durchmesser. Auf diesem Kreise aus Platindraht ist ein kleines Gestell aus den Verlängerungen (4 cm) der 3 Arme und einem kreisförmig gebogenen Draht von 5,5 cm Durchmesser aufgebaut. Der Draht selbst hat einen Durchschnitt von 0,12 mm und besteht aus reinem Platin. (Bull. Soc. Chim. 1900. 3. Sér., 23, 291.) γ



Zur Kenntniss des physikalischen Verhaltens des Cäsiums.

Von Moritz Eckardt und Edmund Graefe.

Zur Feststellung der physikalischen Eigenschaften benutzen die Verf. Cäsium, welches aus Cäsiumcarbonat nach der von den Verf. beschriebenen Methode hergestellt war¹⁾. Bei ihren Arbeiten verwendeten die Verf. mit Erfolg bei einigen Bestimmungen das Quecksilber als Vergleichsflüssigkeit, da das Cäsium in flüssiger Form angewendet wurde. Folgende physikalische Constanten des Cäsiums wurden bestimmt:

Specif. Gewicht des flüssigen Cäsiums bei 40°	1,827
Specif. Gewicht des flüssigen Cäsiums bei 27°	1,836
Specif. Gewicht des festen Cäsiums bei 26°	1,886
Erstarrungspunkt des Cäsiums	26,37°
Leitfähigkeit bei 27°	3,63 (Ag = 100)
Specif. Wärme	0,04817
Atomwärme	6,406
Schmelzwärme	3,73 c pro 1 g
Contraction beim Erstarren	0,02627 pro 1 ccm = 2,627 Vol.-Proc.
Ausdehnungscoefficient	0,0003948.

Das Arbeiten mit dem geschmolzenen Cäsium gestaltete sich insofern schwierig, als sich das Metall bei Berührung mit Luft sofort entzündet. Um einer Entzündung vorzubeugen, und um zugleich die Oxydation zu vermeiden, genügte es, das Metall in den zur Messung verwendeten Apparaten mit einer, wenn auch sehr dünnen Paraffinöl-schicht zu bedecken. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 378.) δ

Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom.

Von Arthur Lachman.

Verf. betrachtet zunächst die Umstände, welche für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs maassgebend sind. Hierbei ist als erstes Hauptmoment zu beachten, dass es kein fünfwerthiges Stickstoffderivat giebt, bei dem alle 5 Radicale von gleichem chemischen Charakter sind. Alle Versuche des Verf. z. B., einen Pentaäthylstickstoff darzustellen, sind fehlgeschlagen. Es scheint unbedingt nothwendig, dass zur Erlangung der Fünfwerthigkeit ein Stickstoffatom sich mit 1 oder 2 Radicalen verbinden können muss, welche von chemisch entgegengesetztem Charakter sind, wie die übrig bleibenden. Weiter geht Verf. auf den Einfluss der Temperatur bei unzweifelhaft fünfwerthigen Stickstoffverbindungen ein. Solche sind die Ammoniumderivate, die Hydroxylamin- und die Hydrazin-Abkömmlinge, die man wieder derart eintheilen kann, je nachdem in ihnen 1 oder 2 negative Radicale enthalten sind. — Die bei Vorstehendem, sowie bei der Betrachtung der Aminoxyde und der Nitrokörper erkannten Gesetzmässigkeiten stellt Verf., wie folgt, zusammen: 1. Die 5 Valenzen sind unter sich nicht gleichwerthig. 2. Eines bzw. zwei der anhaftenden Radicale müssen den übrig bleibenden chemisch entgegengesetzt sein. 3. Dieser Gegensatz darf weder zu stark noch ungenügend sein, sonst tritt Verminderung der Valenz ein. 4. Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwerthigkeit entgegen. 5. Verbindungen mit 2 negativen Radicalen

sind äusserst reactionsfähig. 6. Die Aminoxyde (die einzigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, die unzweifelhaft ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten) sind für die Valenzfrage wichtig. 7. Es giebt Nitroverbindungen (z. B. das Nitroäthan), welche fünfwerthigen Stickstoff enthalten. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1035.) β

Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. (6. Abhandlung.) Von J. M. van Bemmelen. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 321.)

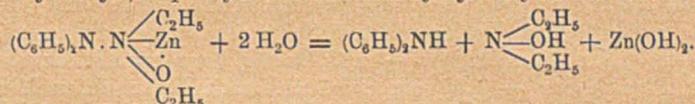
Ueber die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; eine Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen. Von Theodore William Richards. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 383.)

3. Organische Chemie.

Ueber das Diäthylhydroxylamin.

Von Arthur Lachman.

Wie Verf. früher gezeigt hat²⁾, entsteht bei der Reaction von Zinkäthyl auf Diphenylnitrosamin ein Additionsproduct, welches durch Wasser in Zinkhydroxyd, Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin zersetzt wird,



Das Diäthylhydroxylamin hat Verf. jetzt unter Innehaltung verschiedener Cautelen als solches isoliren können. Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer oder gar nicht in Ligroin. In zugeschmolzenen Röhren scheint es sich beliebig lange zu halten; in gewöhnlichen Gefässen wird es nach einigen Wochen schwach gelblich. Die Base ist ungemein flüchtig, selbst mit Aetherdämpfen. Sie zeigte unter 15 mm Druck 47—49°, unter 100 mm 79—80°, unter 750 mm 130—135° (zers.) als Siedepunkt; die Dichte wurde ermittelt zu $D_{15}^{15} = 0,8784$. Das Diäthylhydroxylamin ist eine sehr schwache Base, es bindet zwar 1 Mol. Salzsäure zu einem salzsauren Salz, dasselbe verliert aber sehr leicht Salzsäure und reagirt stark sauer. Den meisten Metallsalzen gegenüber verhält sich Diäthylhydroxylamin als starkes Reductionsmittel. — Gleiche Moleküle Jodäthyl und Diäthylhydroxylamin addiren sich zu einem schön krystallisirten, weissen Triäthylaminoxidhydrojodid $(C_2H_5)_3N(OH) \cdot J$. Aus diesem Salze erhielten Dunstan und Goulding eine Base, welche sie als Triäthylaminoxid (oder Triäthylloxamin), $(C_2H_5)_3N:O$ betrachten. Verf., der die Base als dickes Oel erhalten und näher untersucht hat, kommt zu dem Schlusse, dass dieselbe isomer, nicht identisch ist mit Bewad's längst bekanntem, aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestelltem Triäthylamin-oxyd. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1022.) β

Ueber einige zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen.

Von P. Walden.

Im Anschluss an die Mittheilung von J. v. Zawidzki³⁾ veröffentlicht Verf. einige Bemerkungen über Darstellungsweise, sowie über physikalische und analytische Eigenschaften der Doppelrhodanide, um das weitere Studium dieser Verbindungen auf Grund der angegebenen Daten von anderer Seite zu ermöglichen. — Ausserdem bemerkt Verf. zu der erschienenen Untersuchung H. Schumann's „Ueber die Einwirkungsproducte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak“⁴⁾, dass von ihm ebenfalls das Studium der Einwirkung von flüssigem Schwefeldioxyd auf Stickstoffbasen eingeleitet worden ist, indem vornehmlich tertiäre und secundäre Amine chemisch und physikalisch untersucht wurden. Auch tertiäre Basen, $N(R_1R_2R_3)$, verbinden sich mit Schwefeldioxyd und weisen in flüssigem Schwefeldioxyd oft beträchtliche elektrische Leitfähigkeit auf. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 373.) δ

Einige krystallisirte Verbindungen des Succinimids mit Phenolen.

Von M. van Breukeleveen.

Löst man Phenol und Succinimid in kochendem Wasser, so scheiden sich beim Abkühlen Krystalle ab, die in Wasser und Aceton löslich

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 165; Amer. Chem. Journ. 1899. 21, 433.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 27.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 46.

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 337; Ztschr. anorg. Chem. 1899. 22, 158.

sind, und welche als ein Additionsproduct des Succinimids und des Phenols betrachtet werden können. An der Luft verlieren die Krystalle sehr rasch Phenol und nehmen ein porzellanartiges Aussehen an. Auch *p*-Bromphenol und *p*-Kresol liefern mit Succinimid krystallisierte Verbindungen. Nach dem Verf. ist es nicht ausgeschlossen, dass diese fraglichen Verbindungen als Zwischenproducte der Säureimide und Phthaleine aufgefasst werden können, von welcher letzteren Gasparini eines durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Phthalimid und Phenol erhalten konnte. Nach dieser Auffassung könnte man der beschriebenen Phenolverbindung

die Structur-Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ geben. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge. 1900. 19, 32.) st

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyläthylamin.

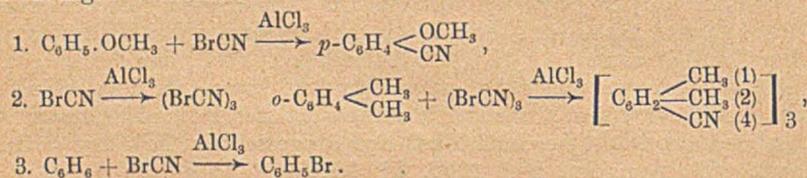
Von Paul Joh. Mazurek.

Phenyläthylamin verhält sich gegen salpetrige Säure folgendermaßen: 1. Es scheidet sich Stickstoff und Wasser (1 Mol.) ab, und es entsteht prim. Phenyläthylalkohol (Siedep. 212° C.) oder sec. Phenyläthylalkohol (Siedep. 204° C.), je nachdem ein der NH₂-Gruppe näher oder entfernter stehendes Kohlenstoffatom in Reaction mit N.NO₂ tritt, oder aber 2. es spalten sich Stickstoff und 2 Mol. Wasser ab, und es entsteht Styrol C₆H₅.CH:CH₂, welches sich theilweise als solches in den Reactionproducten vorfindet, theilweise sich wieder mit Wasser zum sec. Phenyläthylalkohol bindet. Daraus folgt, dass Phenyläthylamin sich gegen salpetrige Säure ganz analog den aliphatischen Aminen verhält. (Anzeiger d. Akademie d. Wissenschaften Krakau 1900, 118.) β

Ueber die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.

Von Roland Schöll und Wilhelm Nörr.

Bei der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe bilden sich als Hauptproducte Derivate des Tricyanwasserstoffs oder Kyanidins, während Nitrile und daneben monobromsubstituierte Kohlenwasserstoffe nur in untergeordneter Menge entstehen. Nur beim Anisol — und das gilt wahrscheinlich auch für andere Phenoläther — hat sich das betreffende Kyanidin nach diesem Verfahren nicht bereiten lassen, hier wurden Anisnitril und *p*-Bromanisol in grösseren Mengen gebildet. Der Angriffspunkt des Bromcyans ist in allen Fällen die para-Stelle. Ist diese besetzt, wie im *p*-Xylol und Cymol, so tritt keine Reaction ein. Die Kyanidinderivate kann man sich auf zweierlei Weise entstanden denken: entweder durch Polymerisation von zunächst entstandenem Nitril, oder aus intermediär gebildetem Cyanurbromid (nach der Friedel-Crafts'schen Reaction). Aluminiumchlorid wirkt sowohl auf Bromcyan als auch auf Benzonnitril polymerisierend ein. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen gering, an Cyanurbromid immerhin etwa 10 Mal so gross wie an Kyanphenin. Hinsichtlich der Kyanphenin-Bildung aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid ist man zu der Annahme berechtigt, dass primär gebildetes Cyanurbromid die Bildung des Kyanphenins vermittelt habe. — Die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther kann sich also in folgenden drei Richtungen vollziehen:



Verf. geht näher auf die einzelnen Reactionen ein beim Benzol, Toluol, Xylol, Anisol. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1052.) β

Ueber die Polymerisation des *p*-Tolunitrils.

Von Joh. Piepes-Poratyński.

Durch Einwirkung von 17 g Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von 30 g *p*-Tolunitril, 16 g *p*-Tolylchlorid und 18 g trockenem Chlorammonium und längeres Erhitzen der Mischung im Oelbade auf 150° erhielt Verf. eine dunkle Masse, aus welcher er durch Lösen in Benzol etc. weisse, stark glänzende, nadelförmige Krystalle isolirte, die als polymeres *p*-Tolunitril = *p*-Kyantolin (CH₃.C₆H₄.CN)₃ erkannt wurden. Sie schmelzen bei 276—277° C., sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, jedoch leicht in heissem Benzol. In siedendem Eisessig gelöst und einige Stunden mit Zinkstaub erhitzt, geht das *p*-Kyantolin in *p*-Toluolin C₆H₄N₂ über, eine dem Lophin analoge Base; sie krystallisiert in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 234—235° C. Mit alkoholischer Kalilauge versetzt, oxydirt sich die Base an der Luft und zeigt, wie das Lophin, starke Phosphorescenz. Das *p*-Toluolin, welches auf Grund der Analogie mit dem Lophin als Tritolyglyoxalin anzusehen ist, ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Vergleich des *p*-Kyantolins mit dem Kyanphenin einerseits und andererseits mit dem Kyanbenzylin (Wache) und den Polymerisationsproducten der aliphatischen Nitrile führt den

Verf. zum Schlusse, dass die aromatischen Nitrile, welche die Cyangruppe in der Seitenkette besitzen, bei der Bildung ihrer trimolecularen Verbindungen den Nitrilen der Fettsäuren analoge Producte liefern, also — wie E. von Meyer⁵⁾ ermittelte — als Abkömmlinge des Pyrimidins aufzufassen sind, während Nitrile, welche die Cyangruppe im aromatischen Kerne enthalten, Polymerisationsproducte geben, die mit dem trimolecularen Benzonnitril in Verbindung stehen. (Anzeiger d. Akademie d. Wissenschaften Krakau 1900, 117.) β

Ueber die

Einwirkung von Brom auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin.

Von L. Marchlewski und C. A. Schunck.

Die Verf. haben untersucht, welchen Aenderungen das Spectrum des Phylloporphyrins bzw. des Hämatoporphyrins unter dem Einflusse von Brom unterliegt. Wenngleich die beobachteten Spectren im Allgemeinen sehr ähnlichen Charakter zeigen, so kommen doch auch gewisse Differenzen zum Vorschein. Der Hauptunterschied besteht darin, dass alkoholische Phylloporphyrinlösungen, mit Brom behandelt, schliesslich Lösungen liefern, welche ein Band im äussersten Roth sehr deutlich erscheinen lassen, während Hämatoporphyrinlösungen unter gleichen Bedingungen ein solches Band nicht zeigen. Der bemerkte Farbumschlag ist in beiden Fällen ein sehr ähnlicher. Die ursprünglichen rothen Lösungen werden zunächst violett und auf weiteren Zusatz von Brom olivgrün, obwohl nicht von ganz derselben Nüance. Die Phylloporphyrinlösung lässt nämlich gleichzeitig einen violetten Stich erkennen. Die Lage der Absorptionsbänder der Bromeinwirkungsproducte wird charakterisirt, die in den betr. Spectren unter dem Einflusse von allmählich ansteigenden Brommengen eintretenden Veränderungen werden ausführlich beschrieben. Nach Ansicht der Verf. ist das analoge Verhalten des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins zum Brom als ein neuer Beweis der chemischen Verwandtschaft dieser Stoffe zu betrachten. (Anzeiger d. Akadem. d. Wissenschaften Krakau 1900, 112.) β

4. Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

Von Wilhelm Böttger.

Verf. bespricht die von W. Gibbs zur Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat vorgeschlagene Methode und die hierbei (Fällung des Mangans als Mn(NH₄)PO₄) in Betracht kommenden Concentrations- bzw. Ionisationsverhältnisse. Man löst hiernach am besten von vornherein in der neutralen Lösung die 5—10-fache moleculare Menge eines Ammoniumsalzes, erwärmt die Lösung zum Sieden und giebt einen Ueberschuss von Dinatriumphosphatlösung zu. Die nach dem Schema: MnCl₂ + NH₄Cl + Na₂HPO₄ = Mn(NH₄)PO₄ + 2NaCl + HCl entstehende Säure, welche die Fällung unvollständig macht, wird durch Ammoniak abgestumpft. Die Erwärmung wird bis zur Umwandlung des ammoniak Niederschlages in Krystalle fortgesetzt. Die Methode hat sich auch in ungeübten Händen längere Zeit bewährt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 1019.) β

Neue mikrochemische Reactionen des Kupfers.

Von E. Pozzi-Escot.

Zum mikrochemischen Nachweis des Kupfers eignen sich zwei Verbindungen des Jodkupfers mit Ammoniak, welche in folgender Weise erhalten werden: Versetzt man eine ammoniakalische Kupferoxydsalzlösung mit Jodkalium, so erhält man kleine blaue Tetraëder von der Formel CuJ₂.4NH₃.H₂O. Noch schöner ist die zweite Reaction, welche mit einer Kupferoxydsalzlösung erhalten wird, indem man derselben etwas mehr Ammoniak hinzufügt, als zur Lösung des Kupferoxyds in der Wärme erforderlich ist; erwärmt man hierauf die Flüssigkeit auf ca. 40° und giebt Jodnatrium oder Jodammonium hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb-grün, und es scheiden sich braun-schwarze rhombische Tafeln, durchmischt mit dunkeln Prismen und bisweilen mit orange-farbigem Tafeln, ab. Die Zusammensetzung des Niederschlages konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, wahrscheinlich kommt demselben die Formel CuJ₂.4NH₃ zu. Der Körper zersetzt sich sehr leicht, und schon nach 10—40 Minuten nach dem Versuche beobachtet man nur noch prismatische Platten von gelb-grüner Farbe. (Annal. Chim. anal. applic. 1900. 5, 88.) st

Analyse des Handelskupfers.

Von A. Hollard.

Das Kupfer wird elektrolytisch abgeschieden und gewogen. Die Verunreinigungen des Kupfers werden auf folgende Weise entfernt: Antimon, Nickel, Kobalt, Silber, Blei auf elektrolytischem Wege, Arsen durch Destillation, Schwefel und Gold durch Fällung. Eisen wird volumetrisch bestimmt. Als Elektroden werden die vom Verf. beschriebenen verwendet⁶⁾. Zur Bestimmung des Kupfers wägt man 10 g Kupferspähe ab, welche durch Aether und mittels des Magneten von Fett bzw. von Eisentheilen befreit sind. Die Spähe bringt man in ein Glas von 500 ccm Inhalt (unterer Durchmesser 6,5 cm, Höhe

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 1880. 22, 261; 1882. 26, 337; 1889. 39, 262.

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 145.

18 cm) und giesst 20 ccm Schwefelsäure, darauf 30 ccm Salpetersäure zu, nachdem man vorher die Kupferspähe mit einer genügenden Menge Wasser übergossen hatte. Das Gefäss wird dann mit einem Trichter bedeckt, dessen Rand an der Innenseite des Glases aufliegt. Zur Beendigung der Auflösung erhitzt man gelinde. Man verdünnt die Lösung auf 300 ccm, taucht die Elektroden, welche mit einer Batterie in Verbindung stehen, vollständig in dieselbe. Man schliesst das Gefäss mit 2 halben Uhrgläsern und lässt einen Strom von 1 A. durch das Bad hindurchgehen. Die Fällung des Kupfers erfordert weniger als 24 Std. Zu bemerken ist, dass die vollkommene Elektrolyse des Kupfers nur mit sehr arsen- und antimonarmen Kupfersorten ausführbar ist. Im Allgemeinen sind die Mengen an Arsen und Antimon gross genug, damit diese Körper zum Theil mit den letzten Spuren Kupfer gefällt werden können. In diesem Falle unterbricht man die Elektrolyse, wenn die blaue Farbe der Flüssigkeit zu verschwinden anfängt, und wägt das abgesetzte Kupfer, welches alles Silber enthält. Der Rest des Kupfers wird nach der Abscheidung des Arsens und Antimons bestimmt. Die Bestimmung des Antimons geschieht durch Elektrolyse in Cyanidlösung, diejenige des Nickels und Kobalts in Ammoniumsulfatlösung. Verf. beschreibt jede einzelne Abscheidung und Wägung der das Kupfer verunreinigenden Elemente. Zur Bestimmung des Arsens durch Destillation benutzt Verf. einen eigenen Apparat. In einen Rundkolben von 300 ccm Inhalt kommen 5 g Kupferspähe und 50 g Eisensulfat. Durch ein Trichterrohr mit Hahnverschluss lässt man 150 ccm gewöhnliche reine Salzsäure einfließen. Hierauf schliesst man den Hahn. Aus dem Kolben führt ein Rohr in eine U-Röhre, welche in einem Oelbade erhitzt wird. Ist dasselbe auf 150—175 ° erwärmt, so erhitzt man den Rundkolben gelinde. Aus der U-Röhre führt ein Rohr in einen Messcylinder, in welchem sich 50 ccm Wasser befinden. In demselben wird das gebildete und überdestillirte Arsenchlorid aufgefangen. Das Antimon bleibt im Kolben und in der U-Röhre zurück, welche mit einigen Glasperlen gefüllt ist. Die arsenhaltige Lösung in Messcylinder wird mit Jod titirt. (Bull. Soc. Chim. 1900. 3. Sér. 23, 292.) γ

Probe auf Gold und Silber in Kupfermaterial.

Von L. D. Godshall.

Zur Bestimmung von Gold und Silber in Kupfer, Kupferstein und Legirungen sind hauptsächlich zwei Methoden im Gebrauch. Die eine, die trockene Methode, besteht in Ansieden und Abtreiben. Das Ansieden muss bei hohem Kupfergehalt wiederholt werden, ausserdem müssen auch noch die entstehenden Schlacken und die Capellen auf Edelmetall probirt, ferner im Silberkorn der Rückhalt an Kupfer bestimmt und in Abzug gebracht werden. Nach der nassen oder combinirten Methode wird das zu untersuchende Material in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt, das feine ungelöste Gold durch einen Niederschlag von Bleisulfat vereinigt. Nach 12—24 Std. wird filtrirt, im Filtrat Silber als Chlorid oder Bromid gefällt und durch absichtlich erzeugtes Bleisulfat oder Bromid gesammelt. Nach der Filtration werden beide Niederschläge getrocknet und vereint oder getrennt angesotten und abgetrieben. An diesen Methoden setzt der Verf. aus: einerseits die grosse Menge von Arbeit und andererseits den Verlust an Zeit. Ausserdem ist das ungelöste Gold in einem Zustande so feiner Vertheilung, dass es trotz des Bleiniederschlags die Neigung hat, durch das Filter zu gehen. Um diese Möglichkeit und den damit verbundenen Fehler auszuschliessen, macht der Verf. den Vorschlag, eine fractionirte Fällung von Schwefelwasserstoff einzuschleichen und aus der Reaction zwischen getältem Kupfersulfid und löslichem Silbersalz Nutzen zu ziehen. Man würde also, wie folgt, verfahren: 0,5—4 Probir-Centner werden in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst, wobei die Säure nach und nach zugesetzt wird, um eine heftige Reaction und Säureüberschuss zu vermeiden. Die Säure wird verdampft, nach dem Erkalten verdünnt, in die erwärmte Lösung nur ganz kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Schwefelwasserstoff soll nur hinreichen, um so viel Schwefelkupfer zu bilden, um eine vollständige Fällung des Silbers und eine Vereinigung des fein vertheilten Goldes zu erreichen. Ist etwas Gold in Lösung, so wird dasselbe hierbei ebenfalls gefällt. Die Sulfide des Silbers und Kupfers setzen sich leicht ab, hüllen das feine Gold ein, so dass die Filtration in kurzer Zeit erfolgen kann. Der Niederschlag wird getrocknet, auf einem Ansiedescherven vorsichtig vorn in der Muffel verbrannt, angesotten und abgetrieben. Diese Methode umgeht allerdings die Verluste bei dem Abtreiben, andererseits wird aber wieder Kupfer in die Probe gebracht; dessen Menge kann jedoch so gering gehalten werden, dass die Richtigkeit der Probe nicht beeinflusst wird. (Transact. Amer. Inst. of Min. Engin., Washington Meeting 1900.) $\eta\eta$

Verluste bei der Bestimmung von Gold und Silber in Kupfer, ihre Ursachen und eine Methode, dieselben zu vermeiden.

Von Randolph van Liew.

Nach einer Aufstellung von Ledoux, welcher dieselbe Kupferprobe an 19 Chemiker gegeben hatte, betrug die grössten Differenzen der Edelmetallbestimmung nach der Ansiedeprobe ohne Correction 6,06 Proc. der gefundenen Werthe, nach der combinirten nassen und trockenen Methode (16 Resultate) 8,24 Proc. Nach der Correction betrug im

ersten Falle der Silberverlust immer noch 4,43 Proc., im anderen 2,52 bis 3 Proc. Bei der Goldbestimmung wichen die Werthe bis zu 96,4 Proc. nach der trockenen, bis zu 21,8 Proc. nach der combinirten Methode vom Mittelwerthe ab, die direct als Verluste anzusehen sind. Die Proben wurden ausgeführt, indem eine Probir-Tonne in 200 ccm $H_2O + 100 HNO_3$ (specif. Gew. 1,43) gelöst wurde; nach dem Erkalten giebt man 2—3 ccm Salzlösung hinzu, um Silber auszufällen. Am nächsten Morgen wird filtrirt, das Filter mit 6 g Probirblei auf den Ansiedescherven gebracht, das Filter verbrannt, weiter Probirblei, Glätte und Borax zugegeben und angesotten. Die Methode gilt als Normalmethode. — Die Versuche des Verf. gingen zunächst dahin, die Quelle der Silberverluste zu ermitteln. Er fand, dass die Natur der Capelle von wesentlichem Einfluss auf den Silberverlust ist. Bei grobkörnigem Material betrug der Verlust 1,6 Proc., bei den feinsten Aschencapellen 0,9—1,1 Proc., durchschnittlich also 0,98 Proc., der Verlust beim Ansieden 0—0,2 Proc. Weiter untersuchte er den Einfluss der vorherigen Behandlung beim Verbrennen des Filters. Je nach der Behandlung schwankt der Verlust zwischen 2,5 bis 4 Proc. Silber. Am besten verfährt man so, dass man alles Chlorsilber in die Spitze des Doppelfilters spült, die Masse mit 4—5 g Probirblei bedeckt, das Filter zur Entzündung bringt, und ausserhalb der Muffel verbrennen lässt, so dass keine Reduction des Silberchlorides eintreten kann. Die Verluste betragen dann nur 1,7 Proc. im Mittel; dagegen schwankte der Goldverlust noch zwischen 3,4—9,2 Proc. Den Grund hierfür suchte der Verf. in einem Ueberschuss von Natriumchlorid und der gleichzeitigen Gasentwicklung beim Lösen des Kupfers in Salpetersäure. Alle hierauf zielenden Versuche fielen negativ aus; dagegen erwies sich vorhandene salpetrige Säure als starkes Lösungsmittel, namentlich bei höherer Temperatur. Bei 82 ° C. betrug der Goldverlust 28,9—51,9 Proc., bei 15 ° C. nur 0,85—1,98 Proc. Die Flüssigkeit muss beim Lösen also möglichst kalt gehalten werden. Der Verf. empfiehlt, zur Vermeidung von Verlusten in folgender Weise zu verfahren: 1 Probir-Tonne wird mit 350 ccm Wasser und 100 ccm Salpetersäure (1,42) behandelt bei gewöhnlicher Temperatur, das Lösen geht sehr langsam und ist in 24 Stunden erst beendigt. Man bläst Luft durch die Lösung. Zur Lösung setzt man nun 2—4 ccm $\frac{1}{2}$ -Chlornatriumlösung, filtrirt am nächsten Morgen den Chlorsilberniederschlag ab, giebt 4—6 g Probirblei in das Filter, verbrennt letzteres, wie oben angegeben, ausserhalb der Muffel und giebt dann für das Ansieden 3—4 g Glätte und 3—4 g Boraxglas hinzu. Kupfer ist im Niederschlage absolut nicht mehr vorhanden. Die Proben werden sehr genau und übereinstimmend, die Zeitdauer steigt allerdings auf 48 Stunden. Eine Reihe Belegproben mit verschiedenen Edelmetallmengen zeigt die Grenzen der Genauigkeit der Methode. (Eng. and Mining Journ. 1900. 69, 469, 498.) $\eta\eta$

Ueber zwei trügerische Reactionen.

Von C. Amthor.

Die von N. Leonard und H. Smith mitgetheilte neue Reaction auf Formaldehyd, nach welcher beim Erhitzen von formaldehydhaltiger Milch mit conc. Salzsäure Violettfärbung eintreten soll, ist für den Nachweis von Formaldehyd unbrauchbar, da jede Milch beim Erhitzen mit Salzsäure Violettfärbung zeigt. Die Reaction rührt von der Einwirkung der Eiweisskörper auf den Milchzucker bezw. auf das aus dem Zucker gebildete Furfurol her, und man erhält die Violettfärbung auch mit saurer Milch, deren Zuckergehalt zum grössten Theile verschwunden ist, nach Zusatz von Zucker, und beim Erhitzen von Fleisch mit Salzsäure, wenn man etwas Zucker hinzufügt. Diese Eiweissreaction könnte auch bei der Prüfung von Butter auf Margarine mittels der Sesamölreaction zu Täuschungen führen; denn erhitzt man geschmolzene Butter, deren Casein nicht durch Filtration entfernt ist, mit Salzsäure, so tritt eine schwache roth-violette Färbung ein; fügt man der unfiltrirten Butter ausser Salzsäure etwas Furfurol hinzu, so beobachtet man die Violettfärbung schon in der Kälte. Bei der Ausführung der Baudouin'schen Reaction in Butter ist es daher unbedingt erforderlich, dass nur sorgfältig filtrirtes Butterfett verwendet wird, anderenfalls sind Täuschungen nicht ausgeschlossen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1900. 3, 233.) st

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten.

Von J. Bellier.

Zur raschen Bestimmung der Jodzahl in Fetten ohne jede Rechnung wendet Verf. an Stelle der bekannten v. Hübl'schen Jodquecksilberlösung eine Lösung von 50 g Jod und 32 g Brom in Eisessig, oder eine Lösung von 33,5 g Jod und 42,2 g Brom in demselben Lösungsmittel an, wobei die zunächst ca. 950 ccm betragende Flüssigkeit mit Sublimat (ca. 95 g) gesättigt wird. Die Lösung ist in zwei Tagen zum Gebrauche fertig und wird durch Verdünnen mit Eisessig so eingestellt, dass ein Liter derselben 100 g Jod entspricht, d. h. dass 5 ccm der Brom-Jodlösung 39,4 ccm $\frac{10}{10}$ -Thiosulfatlösung zur Entfärbung gebrauchen. Als Lösungsmittel für die Fette dient eine Mischung von je 500 ccm Eisessig und Chloroform, welche mit Sublimat gesättigt wird, von 10 ccm 10-proc.

Jodkaliumlösung und so viel Bromjodlösung, dass die Flüssigkeit gelbroth gefärbt bleibt. Bei der Ausführung der Bestimmung löst man 1 g Fett in 20 ccm der Chloroform-Eisessigmischung und lässt so viel Bromjodlösung hinzufliessen, bis die eintretende gelb-rothe Färbung wenigstens 5 Minuten bestehen bleibt. Die Resultate sollen mit den nach dem v. Hübl'schen Verfahren erhaltenen annähernd übereinstimmen. Die Berechnung der Jodzahl ist eine äusserst einfache, da 1 g Fett verwendet wird und die Bromjodlösung genau 10 Proc. Jod bzw. eine diesem äquivalente Menge Brom enthält, so ergibt sich die Jodzahl durch Multiplication der verbrauchten ccm Bromjodlösung mit 10. Damit der Titer der Bromjodlösung constant bleibt, empfiehlt es sich, die Beschickung der Bürette mittels einer Pipette und nicht durch directes Eingiessen aus dem Standgefässe vorzunehmen. (Annal. Chim. anal. appliqu. 1900. 5, 128.)

Des Verf. Verfahren hat wegen der einfachen Ausführung zweifellos etwas Bestechendes an sich; bedenkt man jedoch, dass die bekannte v. Hübl'sche Methode, bei welcher mit einer viel verdünnteren Jodlösung gearbeitet wird, nur bei peinlichster Arbeit übereinstimmende Zahlen giebt, so wird das neue Verfahren ohne sorgfältigste Nachprüfung kaum empfohlen werden können. st

Mittheilungen über saure Milch.

Von H. Droop Richmond und J. B. P. Harrison.

1. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes saurer Milch. Weibull⁷⁾ schlug zu dieser Bestimmung den Zusatz eines bekannten Volumens Ammoniak vor. Die Verf. haben diese Methode etwas modificirt. Sie geben zu je 100 ccm saurer Milch 5 ccm starkes Ammoniak und bringen am specifischen Gewicht eine constante Correction an, welche sich aus der Veränderung des specifischen Gewichtes bei Zusatz von 5 ccm starkem Ammoniak zu 100 ccm frischer Milch ergeben hat. Diese Correction schwankt von 0,0065 bis 0,0070 bei verschiedenen Proben starken Ammoniaks. Weibull's Methode ist der de Koningh'schen vorzuziehen. — 2. Der Punkt, bei welchem Milch als sauer angesehen werden kann, und das Säuerungsverhältniss bei Gegenwart oder Abwesenheit von Conservierungsmitteln. Stokes behauptet⁸⁾, dass Milch, welche noch nicht eine Acidität von 3 Proc. Milchsäure (33°) erreicht hat, aber nahe daran ist, beim Kochen coagulirt. Er führt an, dass Milch bei einem durchschnittlichen Säuregehalt von 0,396 Proc. Milchsäure (44°) sauer schmeckt. Die Verf. haben nun eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Zahlen die von Stokes fast absolut genau bestätigen. Im Durchschnitt finden die Verf., dass Milch bei 45° sauer schmeckt. — Die Acidität, bei welcher Milch durch Kochen gerinnt, beträgt ungefähr 33°. Milch im frischen Zustand besitzt einen Säuregrad von 20°. Ganz sicher ist es, dass die Acidität der Milch nicht gänzlich der Milchsäure zuzuschreiben ist. In frischer Milch rührt dieselbe auch von ein- und zweibasischen Phosphaten her. Höchst wahrscheinlich ist es auch, dass eine viel schwächere Säure, möglicherweise Kohlensäure, zum Theil für die Acidität der Milch verantwortlich zu machen ist. Die Verf. nehmen an, dass bei Siedetemperatur das Gerinnen der Milch durch die Coagulation des Eiweiss veranlasst wird, indem das Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen durch die Entfernung einer Säure (Eiweiss) aus der Lösung gestört wird. — Die gegen das Sauerwerden verwendeten Conservierungsmittel waren ein Gemisch aus Borax und Borsäure, sowie eine Formaldehydlösung. Beginnt bei der Behandlung der Milch mit Formaldehyd das Sauerwerden, so ist dasselbe bedeutender als bei gewöhnlicher Milch. Dieser Unterschied tritt bei Borsäure weniger hervor. Bei hohen Temperaturen der Luft (26—27° C.) sind Conservierungsmittel nutzlos, ausser wenn in grösserer Menge verwendet. (The Analyst 1900. 25, 116.) 7

Eisenhaltige Eier.

Von C. Aufsborg.

Dem Verf. ist es gelungen, durch eine besondere Fütterungsmethode Hühnereier zu erzielen, die etwa 8 Mal so reich an Eisen sind, wie die gewöhnlichen. 100 Th. Ei enthielten 0,03127 Eisenoxyd; auf 100 Th. Asche berechnen sich 2,65 Th. Eisenoxyd. Die Fütterung ist für die Thiere unschädlich, Geschmack und Aussehen sowohl des Eies, als des Fleisches wird nicht verändert. Die Eisen-Eier sollen als therapeutisches Nahrungsmittel eingeführt werden. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 366.) s

Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln.

Von J. de Brévans.

Wird bei der Prüfung auf Saccharin Wein oder Bier u. s. w. mit Aether-Petroläther ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand, wie Truchon empfohlen hat, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge vorsichtig bis zum ruhigen Schmelzen, bezw. so lange erhitzt, als aus der schmelzenden Masse noch Bläschen entweichen, und der Rückstand in bekannter Weise auf die aus Saccharin entstandene Salicylsäure geprüft, so kann man in Folge geringer Löslichkeit des Gerbstoffs im Aether-Petroläther bisweilen eine schwache Salicylsäurereaction erhalten, ohne dass auf Saccharin geschlossen werden kann. Zur vollständigen Abscheidung der Gerbstoffe versetzt Verf. die auf Saccharin zu prüfende

Flüssigkeit mit einem Ueberschuss einer conc. Eisenchloridlösung und fügt hierauf zur Bindung der gebildeten freien Säure, sowie zur Fällung des überschüssigen Eisens kohlensauren Kalk hinzu, bis die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. In den meisten Fällen erhält man ein klares, fast farbloses Filtrat. Ist das Filtrat gefärbt, so wird dasselbe noch einmal mit wenig Eisenchlorid und kohlensaurem Kalk behandelt. Eine so vorbereitete Flüssigkeit giebt bei der Prüfung auf Saccharin nur bei Gegenwart von letzterem eine Salicylsäurereaction. (Annal. Chim. anal. appliqu. 1900. 5, 131.) st

Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesyrups für die Bereitung von Nahrungsmitteln.

Von J. König.

Nach dem Verf. ist der von der unter dem Vorsitz des Kaiserlichen Gesundheitsamtes tagenden Commission deutscher Nahrungsmittel-Chemiker gefasste Beschluss, nach welchem die Verwendung von Stärkesyrup zur Herstellung von Fruchtsäften, Gelées, Marmeladen und Pasten nur bei entsprechender Declaration gestattet sein soll, aus folgenden Gründen gerechtfertigt. Die verschiedenen Zuckerarten zeigen ein verschiedenes physiologisches Verhalten. Ist die Verbrennungswärme der wasserfreien Dextrose schon kleiner als die des Rohrzuckers, so sind für die Handelsdextrose und für deren Anhydrid, das Dextrin, noch grössere Unterschiede anzunehmen. Ausserdem ist der Stärkesyrup wesentlich billiger als Rohrzucker. Ferner besitzen Stärkesyrup und Stärkesyrup eine 3—4 Mal geringere Süskraft als Rohrzucker. Sollte dies ein Vorzug des Stärkesyrups sein, so wäre eine Declaration für dessen Verwendung nur vortheilhaft. Die Anwendung von Stärkesyrup bei der Herstellung von Fruchtsyrupen bringt dem Fabrikanten insofern Vortheil, als weniger Fruchtsaft erforderlich ist, als bei ausschliesslicher Verwendung von Rohrzucker. Schon 5—10 Th. Stärkesyrup auf 100 Th. Rohrzucker verhindern ein Auskrystallisiren des Zuckers und gestatten ein sogen. kaltes Mischen, während man auf dieselbe Menge Rohrzucker mehr Fruchtsaft verwenden und einkochen muss. Da Rohrzucker- und Stärkesyruplösungen von gleichem Gehalt an Trockensubstanz eine verschiedene Dickflüssigkeit zeigen — und zwar ist die Zähflüssigkeit von Stärkesyruplösungen mit 60 Proc. Trockensubstanz 2 Mal grösser, diejenige von Stärkesyrup sogar 2,3—2,5 Mal grösser als von Rohrzuckerlösungen von demselben Gehalt —, so erscheint ein Stärkesyrup enthaltender Fruchtsyrup gehaltvoller als ein solcher, der ausschliesslich mit Rohrzucker bereitet wurde. Die Gleichstellung des Stärkesyrups mit dem Rohrzucker dürfte auch noch deshalb nicht gerechtfertigt erscheinen, weil die Fabrikation des Rohrzuckers erheblicher besteuert ist als diejenige des Stärkesyrups bzw. Stärkesyrups. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1900. 3, 217.) st

Ein Vergleich von Buttersorten aus verschiedenen Ländern. Von C. Estcourt. (The Analyst 1900. 25, 113.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber den Ersatz des Zuckers durch das Saccharin in pharmaceutischen Präparaten.

Von Éd. Crouzel.

Bekanntlich sind Syrupe und andere mit Zucker hergestellte Flüssigkeiten sehr leicht dem Verderben ausgesetzt. Bei allen dergl. Präparaten aber dient der Zucker nur als Versüssungsmittel, wohl auch dazu, gewisse wirksame Principien leichter in Lösung zu bringen. Würde man Saccharin statt Zucker anwenden, so könnte man den Süskigkeitsgehalt des Präparates beliebig abändern und durch Zusatz von neutralem Glycerin das Löslichkeitsverhältniss. Man würde durch die Verwendung dieser beiden Ersatzmittel für Zucker unveränderliche Medicamente erhalten. Die Schädlichkeit des Saccharins ist ja vollständig widerlegt worden. Für die Darstellung von Pastillen im Allgemeinen und von Pasten könnte Zucker beibehalten werden, weil Saccharin eine kleinere Masse darbietet als Zucker. Neutrales Glycerin wirkt ebenfalls conservirend. (Répert. Pharm. 1900. 3. Sér. 12, 196.) 7

Die Zusammensetzung und Darstellung des Glycerinobornatrons.

Von Eugen Schazki.

Es wird festgestellt, dass das Glycerinobornatron der russischen Pharmakopöe kein einheitlicher chemischer Körper ist, da nach der Bestimmung seines Glyceringehaltes mittels Permanganat ein Präparat angenommen werden muss, das zwischen Tri- und Tetra-Glycerinobornatron steht. Das Präparat ist überaus hygroskopisch. Auf Grund stöchiometrischer Berechnungen giebt Verf. folgende Darstellungsweise an: 120,0 Glycerin vom specif. Gew. 1,255 (= 29° Bé.) und 100 käuflicher Borax Na₂B₄O₇ + 10 H₂O werden so lange in einer Schale gekocht, bis die glasartige Masse fadenziehend geworden ist. Die halberkaltete Masse wird in cylindrische Stäbchen gerollt, in Wachspapier gewickelt und in geschlossenen Flaschen aufbewahrt. Dieses Präparat hält sich sehr lange, ohne feucht zu werden, und unterscheidet sich wesentlich von dem Präparat der russischen Pharmakopöe. Verf. ist der Meinung, dass das Glycerinobornatron eine chemische Verbindung ist, analog der

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1893. 17, 1670.

⁸⁾ The Analyst 1891. 16, 122.

Glycerinphosphorsäure. Das von ihm dargestellte Präparat ist Tetra-glycerinobornatron der Formel $(C_3H_5)_4(H_2BO_3)_2(HNaBO_3)_2(OH)_6O$. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 153–154°. (Farmazett 1900. 8, 429.) α

Verfälschung des Muscatpulvers durch die Muscatschalen.

Von F. Ranwez.

Bei der Analyse verschiedener Muster von Muscatpulver ergab sich eine anormale Zusammensetzung. Unter dem Mikroskope fand Verf. zahlreiche Theilchen von holzartiger Beschaffenheit, welche nicht vom Muscatkern herrühren konnten. Daraufhin untersuchte Verf. die Muscatschalen in pharmakognostischer und chemischer Hinsicht. Zum Schlusse giebt Verf. einige Analysen von reinem Muscatpulver und von solchem, welchem das Pulver der Schalen beigemischt ist, sowie eine Analyse der Schalen allein. Bei dem verfälschten Pulver ist der Gehalt an Cellulose ganz bedeutend erhöht, der Fettgehalt im Verhältniss zur Menge der beigemischten Schalen verringert. Gleichfalls dürften im verfälschten Muscatpulver Stärke und ätherisches Oel eine Verminderung erfahren. (Ann. Pharm. 1900. 6, 139.) γ

Die natürlichen Pflanzengallerten.

Von P. Carles.

Zur Beantwortung der Frage, welche Reactionen die Pflanzen- oder Fruchtgallerten entstehen lassen, sind verschiedene neuere Theorien aufgestellt worden. Nach Fremy verwandelt sich die Pectose während der Reifung der Früchte in Pectin und dieses unter dem Einfluss einer Diastase oder eines löslichen Fermentes, der Pectase, in Pectinsäure. Diese Säure sollte nun gewisse Fruchtsäfte in Gallerten überführen. Nach Bertrand und Malevre soll die Pectase auf Pectin nur in Gegenwart von Kalksalzen reagieren, indem sich Calciumpectat bildet und dieses die Gallertbildung veranlasst. Duclaux ist der Meinung, dass die Mitwirkung von Kalksalzen nur die Einwirkung der Diastase erleichtert in Folge ihres eigenen Coagulirungsvermögens. Eine solche Reaction findet mit der Casease bei der Coagulation der Milch statt. — Durch alle 3 Theorien lässt sich schwer die Gährung der Speise-Frucht-gelées erklären, da diese sich nur bei einer längere Zeit auf 100° gehaltenen Temperatur bilden, bei welcher die Pectase sterilisirt wird. Wenn daher die Pectase schon beim beginnenden Kochen zerstört wird, so wirkt sie bei der Bildung von Pflanzengallerten nicht mit, und es muss ein anderes Agens für die Hydrolysirung des Pectins und seine Umwandlung in Pectinsäure oder in Calciumpectat in Wirkung treten. Dieses Agens kann nur Wärme in Gegenwart von Wasser sein. Einer ähnlichen Reaction begegnet man auch zwischen Rohrzucker und Sucrase in wässriger Lösung. Sicherlich entstehen die Fruchtgallerten der Quitten, Johannisbeeren, Erdbeeren, Aepfel auf diese Weise. Hierbei wird, wie beim Zucker, die Wirkung der Wärme durch den Zutritt von Säuren erleichtert. Man weiss ja, dass die sauren Früchte am leichtesten Gallerten bilden. — Besonderes Interesse bietet die Bereitung des alkoholischen Ipecacuanha-Extractes, welches vollständig gelatinirt, wenn man, wie die Pharmakopöe vorschreibt, nach dem Abdestilliren des Alkohols erkalten lässt. Hierbei ist das Pectin und nicht das Calciumpectat der Ipecacuanha-Wurzel (wie in vielen anderen, fleischigeren Wurzeln) die Ursache für die Gelatinirung. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 463.) γ

Mittheilung über das Sennepulver. Von E. Collin. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 458.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche.

Von Tine Tammes.

Der gelb-rothe Farbstoff der Möhre, das Carotin, ist dadurch ausgezeichnet, dass er bei Behandlung der Schnitte mit alkoholischer Kalilauge oder verdünnten Säuren in den Zellen in charakteristischen Nadeln auskrystallisirt, welche beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure, conc. Salzsäure, mit etwas Phenol und Bromwasser eine prachtvoll dunkelblaue Färbung annehmen. Das Carotin ist, wie bekannt, ein unzertrennlicher Begleiter des Chlorophylls. Die Verf. untersuchte nun eine grosse Zahl der verschiedenartigsten gelb gefärbten Pflanzen und Pflanzentheile, wie herbstlich vergilbte Blätter, bei Lichtabschluss gezogene Keimlinge und Sprossen, Blüthen, Samen, Diatomeen, Algen etc., und fand überall als bedingenden Farbstoff das Carotin. Viele dieser Farbstoffe waren als besondere beschrieben worden, da man es immer vorzog, dieselben durch Extrahiren zu gewinnen, anstatt sie in den Zellen selbst zu untersuchen. Man erhielt dadurch die verschiedenartigsten Beimengungen, welche besonders die optische Natur stark beeinflussten. Die Verf. ist mit anderen Forschern daher der Meinung, dass das Carotin eine sehr wichtige Rolle beim Assimilationsprocess spielt. Ausserdem geht aus den Untersuchungen hervor, dass das Carotin nicht nur mit dem Chlorophyll auftritt, sondern schon vor seiner Bildung (etiolirte Keimlinge) und lange nach seinem Verschwinden (Herbstblätter) in den Assimilationsorganen anwesend ist. Es ist daher recht wahrscheinlich, dass das Carotin am Aufbau des

Chlorophylls theilhaftig ist. Die bisherigen Untersuchungen ergaben keinen Eisengehalt und die Formel $C_{26}H_{38}$, also eine wesentlich einfachere Zusammensetzung als die des Chlorophylls. (Allg. bot. Ztg. 1900. 87, 205.) ν

Ein neues, in Organismen allgemein vorkommendes Enzym.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Oskar Loew.

Bei seinen Untersuchungen über die Enzyme im Tabakblatte machte Verf. die Beobachtung, dass der klare, filtrirte Saft des frischen Blattes zwar starke Oxydasen- und Peroxydasenreaction gab, dagegen nur sehr schwache Reaction mit Wasserstoffsperoxyd, d. h. er entwickelte nur Spuren von Sauerstoff auf Zusatz jener Substanz. Der unfiltrirte Saft jedoch, welcher Proteinstoffe, Chlorophyllkörper, Stärkekörner etc. in Suspension enthielt, wies eine sehr energische Entwicklung von Sauerstoff auf. Auf Grund dieses Verhaltens kommt Verf. dazu, die bisher allgemein als erwiesen angenommene Ansicht, dass das Vermögen, Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren, eine allen Enzymen zukommende Eigenschaft sei, in Zweifel zu ziehen. Die bekannten Enzyme sind in Wasser löslich, und wenn sie auch in gewissem Maasse durch irgend welche suspendirte Stoffe zurückgehalten werden können, so ist das verschiedene Verhalten des unfiltrirten und des filtrirten Saftes in vorliegendem Falle zu ausgesprochen. — Weitere Versuche haben nun die Thatsache ergeben, dass manche Enzympräparate des Handels, wie Emulsin, Papaïn, Trypsin, keine Spur des Vermögens, Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren, besitzen und trotzdem in ihren specifischen Wirkungen sich höchst kräftig zeigen können. Es muss daher augenscheinlich einer anderen Substanz von Enzymnatur zugeschrieben werden, wenn die gewöhnlichen Enzyme jene katalysirende Wirkung gegenüber Wasserstoffsperoxyd aufweisen. Diese besondere Substanz kommt in einer unlöslichen und in einer löslichen Form vor, erstere scheint eine Verbindung der letzteren, einer Art Albumose, mit einem Nucleoproteid zu sein. Es scheint keine Pflanze und kein Thier zu existiren ohne jenes eigenartige Enzym, für welches Verf. nach seiner katalytischen Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd den Namen „Katalase“ vorschlägt. Es gehört zur Gruppe der oxydirenden Enzyme (und spielt auch bei der sog. Fermentation des Tabaks eine Rolle). In wässriger Lösung wird es zwischen 72–75° C. abgetödtet. Seine Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd wird durch gewisse Salze, namentlich Alkalinitate, gehemmt, durch andere, wie z. B. Natriumcarbonat, gefördert. — Eine der Functionen dieses Enzyms scheint es zu sein, jede Ansammlung von Wasserstoffsperoxyd zu verhindern, wie es als Nebenproduct bei den die Athmung der Zelle charakterisirenden energischen Oxydationen gebildet werden kann. (Vergl. Kapitel II „Theorie der Athmung“ der Schrift Loew's: Die chemische Energie der lebenden Zellen.) Wasserstoffsperoxyd ist ein Gift für das lebende Protoplasma, daher ist die Thätigkeit der Katalase von vitaler Bedeutung. Verf. weist noch darauf hin, dass die neueren Forschungen von E. Bamberger, wie auch von Manchot keinen Zweifel darüber lassen, dass Wasserstoffsperoxyd allgemein erzeugt wird bei der Autoxydation vieler labiler organischer Verbindungen, wenn diese der Luft ausgesetzt werden. (Science, Mai 1900.) β

Wirkt das Papaïn auf das Pepsin und Pankreatin ein, oder wird es vielmehr durch diese Fermente zerstört?

Von V. Harlay.

Die Resultate seiner Versuche fasst Verf. folgendermaassen zusammen: 1. Das Pankreatin und das Papaïn zersetzen sich weder vollständig noch theilweise. Sie vergrössern gegenseitig ihre Wirkung. 2. Das Pepsin reagirt auf das Papaïn nicht deutlich. 3. Das Papaïn in neutraler oder schwach saurer Flüssigkeit zerstört theilweise das Pepsin. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 466.) γ

Beobachtungen über die

Wirkung des Trocknens von Albumin auf seine Coagulirbarkeit.

Von J. Bretland Farmer.

Verf. folgert aus seinen Trockenversuchen mit reinem Albumin, dass bei vollständiger Abwesenheit von Feuchtigkeit Albumin in einen Zustand relativer molecularer (oder micellarer?) Unbeweglichkeit übergeführt wird. Die Umlagerungen, welche bei Gegenwart von Wasser und bei genügend hoher Temperatur normalerweise in der schliesslichen Structur des Albumins stattfinden, ruhen während der Aufhebung der wesentlichen Bedingung (Anwesenheit genügender Feuchtigkeit) zeitweise. Die Substanz befindet sich in einem „statischen“ Zustande; chemische und physikalisch-chemische Veränderungen sind behindert, gerade so wie eine Reaction zwischen Phosphor und Sauerstoff bei vollständiger Trockenheit. Dieselbe Betrachtung der Verhältnisse scheint auf Samen und Sporen (z. B. gewisser Bakterien) übertragbar zu sein, da ja das Protoplasma wie das Albumin, welches in jeder Hinsicht demselben verwandt ist, bei genügender Trockenheit Bedingungen widersteht, welche sonst sicherlich chemischen Zerfall herbeiführen würden. Auch die Samen und Sporen scheinen in einen „statischen“ Zustand durch Trocknen übergeführt zu werden. (Chem. News 1900. 81, 207.) γ

Wirkung des Milzbrandbacillus auf die Kohlenhydrate.

Von Napias.

Die bereits von Maumus gemachte Beobachtung, dass Stärkemehl durch Milzbrand verflüssigt und zunächst in reducirenden Zucker verwandelt wird, der dann auch seinerseits der Zerstörung anheimfällt, konnte bis auf geringe quantitative, vielleicht durch Rassenverschiedenheit bedingte Differenzen bestätigt werden. Auch andere Stärkearten (Weizen-, Reis-, Maniokstärke), sowie Zuckerarten werden angegriffen. Dabei werden stets Essigsäure und Milchsäure, nur ganz zu Anfang daneben andere flüchtige Fettsäuren gebildet. Wenn aber die Kohlenhydrate aufgezehrt oder fast nur noch in schwer angreifbarer Form (compacte Stärkeaggregate) vorhanden sind, so werden auch jene Säuren angegriffen und bis zu Kohlensäure verbrannt. Die abgeschwächten Stämme verhalten sich qualitativ ebenso wie die virulenten, quantitativ aber besteht ein wesentlicher Unterschied, indem die abgeschwächten weniger proteolytisch, hingegen stärker amylolytisch wirken. (Ann. de l'Institut Pasteur 1900. 14, 232.) *sp*

Ueber alimentäre Oxalurie.

Von Galileo Pierallini.

Die älteren Arbeiten über dieses Thema bedienten sich zur Bestimmung der Oxalsäure der ursprünglichen oder modificirten Methode von Neubauer, welche auf der Abscheidung des Calciumoxalates in essigsaurer Lösung beruht und für den Harn unbrauchbar ist, weil hier kleine Mengen Oxalat von grossen Mengen Phosphat zu trennen sind und hierbei die nach Nickel vorhandene Löslichkeit des Oxalates nicht vernachlässigt werden darf. Nachdem nun Salkowski eine exacte Methode ausgearbeitet hat, bei welcher die Oxalsäure aus dem mit Salzsäure angesäuerten Harn ausgeäthert und im Rückstande des Aetherextractes bestimmt wird, schien eine neue Prüfung der Frage geboten. Dieselbe ergab in Uebereinstimmung mit den früheren, dass Oxalsäure sowohl aus löslichen wie aus unlöslichen Salzen resorbirt wird, und dass die Darreichung von freier Oxalsäure, ihren Salzen, sowie von oxalatreichen Pflanzen (Spinat, Thee) regelmässig eine Steigerung der in der Norm nur geringen Oxalmenge im Harn herbeiführt. (Virchow's Arch. 1900. 160, 173.) *sp*

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die Gesundheitsschädlichkeit bleihaltiger Gebrauchsgegenstände, insbesondere der Trillerpfeifchen.

Von A. Beythien.

Zur Feststellung, ob bleihaltige Gegenstände an Speichel Blei abgeben, wurden vom Verf. zahlreiche Versuche in der Weise ausgeführt, dass 70—80 Proc. Blei enthaltende Trillerpfeifchen längere Zeit zwischen den Zähnen gekaut, alsdann aus dem Munde genommen, der Luft ausgesetzt und wieder zwischen den Zähnen bearbeitet wurden; in einer zweiten Versuchsreihe erfolgte die Einwirkung des Speichels bei gleichzeitigem Kauen von saurem Obst, in einer dritten Versuchsreihe wurde während des Kauens des bleihaltigen Materiales von Zeit zu Zeit ein Schluck sauren Rothweins genommen und im Munde behalten. In dem bei den verschiedenen, wenigstens je 2 Std. dauernden Versuchen gesammelten Speichel, ob derselbe alkalisch oder sauer reagirte, konnte in keinem Falle Blei nachgewiesen werden. Dagegen beobachtete Verf. im Gegensatz zu Stockmeier, dass bei jedem Versuche kleine Mengen, etwa 2—3 mg, metallisches Blei in den Speichel gelangen. Versuche, welche mit 0,1 g fein geschabtem Blei und 500 ccm einer aus der Magenschleimhaut des Schweinemagens hergestellten, dem Magensaft ähnlichen Flüssigkeit, der man 0,2 Proc. Salzsäure und ebenso viel Milchsäure bzw. Essigsäure zusetzte, ausgeführt wurden, zeigten, dass dieser künstliche Magensaft bei einer 4-stündigen Einwirkung bei 37—40° kleine Mengen Blei, und zwar 2,5—3 mg, zu lösen vermag. Ob solche Mengen Blei auch im menschlichen Magen gelöst werden, darüber können nur praktische Versuche Aufklärung geben. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1900. 3, 221.) *st*

Beziehungen zwischen dem Chlor- und Salpetersäuregehalt in verunreinigten Brunnenwässern bewohnter Ortschaften.

Von J. König.

Bei Grundwasser, welches durch häusliche Abgänge verunreinigt ist, beobachtet man neben einem erhöhten Gehalt an Chlor- und Salpetersäure auch einen relativ höheren Gehalt an Sulfaten und an organischen Substanzen, da auch die durch Oxydation von Schwefelverbindungen sich bildende Schwefelsäure im Boden lösliche Sulfate bildet, welche in das Grundwasser übergehen. Sind genügend Erdalkalien und Alkalien vorhanden, so werden diese von der durch Oxydation der organischen Stoffe gebildeten Kohlensäure gelöst, und eine grössere Menge von Carbonaten gelangt in das Grundwasser. Ist die Oxydationsfähigkeit des Bodens sehr gut, so kann ein durch häusliche Abfälle verunreinigtes Grundwasser nur sehr wenig und bisweilen nicht mehr Kaliumpermanganat zur Oxydation der organischen Stoffe erfordern, als ein reines Wasser. Zeigt der Boden eine gute Filtrationsfähigkeit, so enthält das Grundwasser in einer Tiefe von 4 und mehr m nur wenig Bakterien, auch

wenn eine stattgefundene Verunreinigung an dem hohen Gehalte an Chloriden, Nitraten, Sulfaten und Carbonaten zu erkennen ist. Umgekehrt kann ein Wasser, z. B. aus Schiefergebirgen, das nur wenig organische Substanzen und nur Spuren von Chloriden und Nitraten enthält, Tausende von Bakterien in 1 ccm aufweisen. Nach einem einseitig hohen Gehalte an einem der genannten Salze darf ein Wasser selbstverständlich nicht beurtheilt werden, da Boden- und Gebirgsschichten, durch welche das Regenwasser fliesst, auch ohne stattgefundene Verunreinigung reich an löslichen Sulfaten und Chloriden sein können. Auch grosse Mengen Salpetersäure, d. h. 70—80 mg im Liter, kann ein reines Grundwasser enthalten, und solche Mengen Salpetersäure werden bei Wasser beobachtet, das sich in reinem Kiessande ansammelte, und das nur einen geringen Gehalt an organischen Substanzen, Chloriden und Sulfaten zeigte. Der hohe Gehalt an Nitraten kann aus Regenwasser durch Verdunstung entstanden sein oder von pflanzlichen organischen Quellen herkommen. Nach dem Verf. leistet für die Beurtheilung von Grund- bzw. Brunnenwasser in einem gut filtrirenden Boden die chemische Analyse viel sichere Anhaltspunkte als die bakteriologische Untersuchung, welche nur bei der Prüfung von Wasserfiltern auf ihre Wirksamkeit den Vorzug verdient. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1900. 3, 228.) *st*

Ueber die Nothwendigkeit, die Technik der bakteriologischen Wasseruntersuchung gleichförmiger zu gestalten. Experimente und Vorschläge.

Von Francesco Abba.

Um vergleichbare Werthe bei den von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen zu erhalten, sind Vereinbarungen über Arbeitsweise und Darstellung der Ergebnisse erforderlich, welche wenigstens die grösseren Differenzen vermeiden lassen. Die Culturen sollten nur im Laboratorium angelegt, die Wasserproben aber zum Transport vom Entnahmeort stets in schmelzenden Eise aufbewahrt werden. Unter diesen Umständen fand Verf. innerhalb 3 Tagen keine Aenderung der Colonienzahl. Ein geeignetes Kästchen, für 6 Wasserproben ausreichend, wird beschrieben. Es soll ein einziger Typus Gelatine von einfacher und constanter Zusammensetzung angenommen werden; die nach der Vorschrift: 6 g concentrirte Bouillon aus Liebig'schem Fleischextract, 150 g Fischleim (Gelatine), 1000 g destillirtes Wasser, bereite gab ebenso gute Resultate wie die nach Koch's Vorschrift. Die Züchtung soll nach der Petri-Fischer'schen Modification, aber im Brutschrank bei einer bestimmten, Allen bekannten Temperatur vorgenommen und thunlichst bis zum 15. Tage fortgesetzt werden. Muss die Zählung der Colonien früher vorgenommen werden, so ist zu den wirklich gefundenen Zahlen ein Allen bekannter und von Allen benutzter Procentsatz hinzuzufügen. (Ztschr. Hygiene 1900. 33, 372.) *sp*

Ein Apparat zur Ermittlung von Desinfectionswirkungen.

Von Piorkowski.

Besser als die bisher meist eingehaltene Methode, weil den Verhältnissen der Wirklichkeit mehr entsprechend, ist es, die Mikroorganismen in feiner Vertheilung mit Gegenständen in Berührung zu bringen, welche mit dem zu prüfenden Desinfectionsmittel getränkt oder bedeckt sind. Verf. zerstäubt die in einem flüssigen Medium befindlichen Culturen in einen luftdicht verschlossenen Metallkasten hinein, der in halber Höhe mit einem Drahtnetz zur Aufnahme der Testobjecte versehen ist. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 609.) *sp*

Eine Modification des Geisselfärbungsverfahrens nach van Ermengem.

Von A. Hinterberger.

Bei dem erwähnten Verfahren stören häufig an unrechter Stelle befindliche und im weiteren Verlaufe mit reducirte Silbernitrattheile das Bild. Verf. benutzt den Umstand, dass wässrige Kochsalzlösung sich nicht oder nur unvollkommen mit den Silbernitratmengen umsetzt, welche von Bakterien bei Behandlung mit alkoholischer Silbernitratlösung aufgenommen werden. Werden nun die mit beiden Mitteln behandelten Präparate einer weiteren Behandlung mit Ammoniak oder Thio-sulfat unterworfen, so wird alles nicht in die Bakterien eingedrungene Silber entfernt, und man erhält reine Bilder. Die bei dem Verfahren zu beobachtenden Cautelen werden eingehend beschrieben. (Centralbl. Bakteriologie. 1900. 27, 597.) *sp*

Ueber die Bakteroiden der Leguminosenknöllchen und ihre willkürliche Erzeugung ausserhalb der Wirthspflanzen.

Von L. Hiltner.

Es wird an eine Mittheilung von Stutzer angeknüpft, laut welcher es diesem Forscher gelungen ist, die Bakteroiden, zu welchen sich die Stäbchen von *Bac. radicola* in den Knöllchen meist umwandeln, und welche er nicht als Degenerations-, sondern als höhere Wuchsform ansieht, auch ausserhalb der Pflanzen willkürlich zu erzeugen. Stutzer erreichte dies durch Ansäuern der Nährböden. Verf. hat schon seit längerer Zeit ein Mittel zur willkürlichen Erzeugung von Bakteroiden-Formen in dem Zusatz von Wurzelextract zum Nährboden gefunden.

Die Säurereaction scheint ihm nicht von wesentlicher Bedeutung. Die Versuche, welche sich auch auf den Zusammenhang physiologischer Einflüsse auf die morphologischen Erscheinungen erstrecken, konnten noch nicht nach allen Richtungen durchgeführt werden. (Centrabl. Bakteriologie. 1900. [II.] 6, 273.) *sp*

Wachstum der Tuberkelbacillen auf sauren Gehirnnährböden.

Von Martin Ficker.

Bei vergleichenden Versuchen mit zahlreichen Nährböden aus pflanzlichen, thierischen und menschlichen Substraten ergab sich ganz allgemein ein bedeutend günstigeres Wachstum des Tuberkelbacillus, sobald die Reaction sauer war. Als ganz besonders günstig erwies sich ein aus Agar oder Blutserum mit Zusatz von Gehirn gewonnener saurer Nährboden. (Centrabl. Bakteriologie. 1900. 27, 591.) *sp*

Die Chemie im Dienste der Bakteriologie. Von R. Weil. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 365.)

Ein für Ratten (*mus decumanus* und *mus ratus*) pathogener Mikrobe und seine Anwendung zur Vernichtung dieser Thiere. Von J. Danysz. (Ann. de l'Institut Pasteur. 1900. 14, 193.)

Experimentelle Beiträge zur Aetiologie und pathologischen Anatomie der Pest. Von A. Sata. (Arch. Hyg. 1900. 37, 105.)

Experimentelle Untersuchungen über das Conserviren von Fisch und Fleisch mit Salzen. Von Alfred Pettersson. (Arch. Hyg. 1900. 37, 171.)

Ein Apparat zur Herstellung von Rollculturen. Von George H. F. Nuttall. (Centrabl. Bakteriologie. 1900. 27, 605.)

Zur Kenntniss der bei höherer Temperatur wachsenden Bakterien- und Streptothrix-Arten. Von Theodor Sames. (Ztschr. Hyg. 1900. 33, 313.)

10. Mikroskopie.

Ein neues Macerationsmittel für Pflanzengewebe.

Von Oswald Richter.

Bei den gebräuchlichen Mitteln (Kalilauge, Säuren) zum Herbeiführen des Zerfalles von Pflanzengewebe in die einzelnen Zellen werden diese letzteren stets mehr oder weniger angegriffen und ihr Inhalt stark verändert. Verf. fand, dass das conc. Ammoniak in wässriger Lösung ebenfalls den Zerfall herbeiführt, jedoch niemals die Membran der Zellen angreift. Meist bleibt auch das Plasma mit Kern gut erhalten, bisweilen sogar die Chlorophyllkörner mit den in ihnen enthaltenen Stärkekörnchen, auch Aleuronkörner mit ihren Globoiden und Krystalloiden, Cystolithen, Oeltropfen werden kaum nennenswerth verändert. Kochend angewendet, genügen 30 Minuten, um auch die festesten Gewebe so zu lockern, dass durch leichtes Zupfen der Zerfall in die Zellen bewirkt wird. (Oesterr. bot. Ztschr. 1900. 50, 5.) *v*

I. Ein verändertes Sedimentirverfahren zum mikroskopischen Nachweise von Bakterien.

II. Ueber den Nachweis von Tuberkelbacillen in den Faeces.

Von J. Strasburger.

Ausschleudern von Faeces mit Wasser bringt auch bei langer Dauer nur einen sehr kleinen Theil der Bakterien zum Sedimentiren, weil ihr specif. Gewicht dem der Flüssigkeit zu nahe steht. Dem lässt sich abhelfen, indem man das specif. Gewicht der Flüssigkeit durch Alkoholzusatz erniedrigt, und Verf. geht hierin noch weiter, als früher von anderer Seite vorgeschlagen wurde, aber wieder in Vergessenheit gerieth. Man verwendet zweckmässig auf 1 Th. Untersuchungsflüssigkeit 2 Th. 96-proc. Alkohol. Das Verfahren ist auch für Harn verwendbar und führt, wenn eine Centrifuge nicht zur Stelle, auch durch einfache Sedimentirung im Spitzglase schnell zum Ziele. Auf diese Weise wurde auch in geformten Faeces ohne Schleim- und Eiterflockchen der Nachweis von Tuberkelbacillen ermöglicht, dessen Bedeutung Verf. an einigen Beispielen der Praxis erörtert. (Münchener medicin. Wochenschr. 1900. 46, 533.) *sp*

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Chemische Zusammensetzung des Amalgams von Sala (Schweden).

Von H. Sjögren.

Das älteste bekannte natürlich auftretende Silberamalgam ist dasjenige aus der Grube bei Sala. Es tritt hier in 2 verschiedenen Varietäten auf, nämlich in silberweissen Krystallen und als derbes, anflugsweise vorkommendes Spaltenfüllungsmaterial mit etwas gelblicher Farbe. Die Analyse der erstgenannten Art zeigte genau die Zusammensetzung Ag_2Hg_3 ; von der zweiten Art liessen die dünnen Krusten sich nicht ganz von sitzender Zinkblende und Kupferkies befreien. Das Verhältniss zwischen Silber und Quecksilber entsprach aber der Formel Ag_5Hg_6 . Die erstgenannte Analyse stimmt mit den Analysen von Amalgam von Moschelandsberg und von Chalanches überein und bestätigt die Auffassung, dass jedenfalls eine Verbindung mit constanter Zusammensetzung sich unter den Silberamalgamen findet. Auch das columbische und californische Goldamalgam zeigt regelmässig die Formel Au_2Hg_3 . (Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl. 1900. 22, 191.) *sn*

12. Technologie.

Hochfeuerfester Thon von Breitscheid.

Von E. Cramer.

In Breitscheid bei Herborn ist ein neues Lager von hochfeuerfestem, plastischem Thon aufgeschlossen worden, das zwei scharf gesonderte Schichten erkennen lässt. Die speckig glänzenden Thone sehen grau bezw. hellchocoladenfarbig aus und brennen bei niedriger Temperatur fast weiss, bei höheren Hitzegraden grau. Thon I wird schon bei Segerkegel 1 dicht, Thon II bei Segerkegel 3, während der Schmelzpunkt von Thon I bei Segerkegel 34 und derjenige von Thon II zwischen Segerkegel 31 und 32 liegt. Durch die chemische Analyse wurde folgende Zusammensetzung ermittelt:

	I.		II.	
	Rohthon.	Chamotte.	Rohthon.	Chamotte.
Glühverlust	14,54 Proc.	— Proc.	15,48 Proc.	— Proc.
Kieselsäure	45,74 "	53,49 "	53,78 "	63,63 "
Thonerde	37,84 "	44,25 "	28,89 "	34,18 "
Eisenoxyd	1,08 "	1,26 "	1,08 "	1,28 "
Kalkerde	Spur "	Spur "	Spur "	Spur "
Bittererde	nichts "	nichts "	nichts "	nichts "
Alkalien	0,92 "	1,07 "	0,84 "	0,98 "
	100,12 Proc.	100,07 Proc.	100,07 Proc.	100,07 Proc.

In Folge der hohen Plasticität der Thone sind dieselben namentlich als Bindethone von besonderem Werth. (Thonind.-Ztg. 1900. 24, 689.) *τ*

Die ältesten Ziegelsteine.

Von M. Henzey.

Bei diesen Fabrikaten, welche in Jelloh und Nippur gefunden wurden und bedeutend über 8000 Jahre alt sind, hat man sich augenscheinlich überhaupt keiner Form bedient. Ihre obere Fläche ist etwas gewölbt, und jeder Ziegel trägt ein Zeichen, welches durch den Eindruck des Daumens seines Verfertigers hervorgerufen ist. Etwas jünger sind die, welche für die Stadt Sirpule angefertigt wurden und das alterthümliche Abzeichen dieser Stadt tragen, einen Adler mit dem Kopfe eines Löwen. Diese Ziegel vermitteln den Uebergang zu den gestempelten und datirten Ziegeln des Königs Eannadu und seiner Nachfolger, welche 4000 Jahre vor unserer Zeitrechnung in Babylon regierten. Dann folgen schliesslich die schön bemalten und glasierten Ziegel, welche man in Layard fand, einer Stadt, die auf dem alten Babylon erbaut ist. (Thonind.-Ztg. 1900. 24, 600.) *τ*

Ueber verschiedene im Handel befindliche feuerfeste Steine.⁹⁾

Von H. Hecht.

Verf. untersuchte 17 ausländische und 6 inländische Chamottesteine, um an der Hand der gewonnenen Untersuchungsergebnisse die technischen Eigenschaften der in- und ausländischen Erzeugnisse mit einander zu vergleichen. Durch die chemische Analyse wurde ermittelt, dass der Kieselsäuregehalt der untersuchten ausländischen Steine zwischen 54,2 und 64,37 Proc., der Thonerdegehalt zwischen 30,5 und 42,6 Proc., der Eisenoxydgehalt zwischen 1,4 und 6 Proc. — ein ganz enorm hoher Eisenoxydgehalt für Chamottfabrikate — und der Alkaligehalt zwischen 0,5 und 3,9 Proc. schwankt. Der Gehalt an Kalk und Magnesia beträgt in Summa ungefähr 1 Proc. Es erreicht somit keine dieser 17 Marken einen Minimalgehalt an Flussmitteln und einen Maximalgehalt an Thonerde wie die in der der Arbeit beigegebenen Tabelle aufgeführten deutschen Steine A, C und F. Bei den untersuchten deutschen Steinen bewegt sich der Kieselsäuregehalt zwischen 50 und 59,76 Proc., der Thonerdegehalt zwischen 35,36 und 46,21 Proc., der Eisenoxydgehalt zwischen 0,8 und 1,6 Proc. und derjenige an Alkali zwischen 0,3 und 1,2 Proc. Bemerk sei, dass die untersuchten deutschen Steine nicht etwa mit besonderer Absicht ausgesucht sind, und dass die ausländischen Fabrikate die am häufigsten in Deutschland importirten Fabrikate sind. Die ausländischen Steine schmelzen zwischen Segerkegel 28 und 34, während die deutschen Steine A und F zwischen Segerkegel 35 und 36, der Stein B zwischen 30 und 31, der Stein C annähernd 35, der Stein D annähernd 33 und der Stein E zwischen 34 und 35 schmilzt, somit hat keiner der ausländischen Steine eine Feuerfestigkeit ersten Ranges aufzuweisen wie die deutschen Steine A, C, E und F. Entsprechend dem hohen Eisenoxydgehalt nehmen namentlich die Steine von Preston, Grange, Ramsay, Glenboig und Höganäs bei Temperaturen, wie sie beispielsweise im Porzellanofen erreicht werden, schon eine braune Farbe an, wobei zugleich zahlreiche Ausschmelzungen von Eisensilicaten zu bemerken sind. In dem Zustande, in welchem die ausländischen Fabrikate in den Handel kommen, zeigen sie dagegen ein vielversprechendes helles Aussehen. Eine gleiche Beeinflussung wurde bei den deutschen Steinen nicht nachgewiesen, da dieselben durchweg besser gebrannt sind als die ausländischen. Ausserdem zeigen die ausländischen Steine zum Theil eine nicht unerhebliche Schwindung, zum Theil ein noch grösseres Wachsen, wenn sie Hitzegraden ausgesetzt werden, wie solche zweifelsohne an der Bedarfsstelle bestehen. Auffällig ist, dass bei dem Wachsen derselben häufig gleichzeitig eine Abnahme der Porosität eintritt, was damit zu erklären sein dürfte, dass ungebundene Kieselsäure in den verarbeiteten Rohthonen enthalten ist, welche sich beim mehrfachen

⁹⁾ Vergl. auch Chem.-Ztg. 1900. 24, 192.

Brennen ausdehnt und die Poren der Thonsubstanz ausfüllt. Aus den Versuchen geht hervor, dass die deutschen Erzeugnisse technisch werthvoller sind als die ausländischen. (Thonind.-Ztg. 1900. 24, 597.) τ

Ueber die Zusammensetzung des Rennthierfettes.

Von W. E. Tischtschenko.

Zweck der Mittheilung ist, die Technik, namentlich die Seifensiedereien und Stearinfabriken, auf das werthvolle, bisher ganz unbeachtete Rennthierfett aufmerksam zu machen. Es charakterisirt sich hauptsächlich durch einen hohen Gehalt an Stearinsäure. Das Rennthier ist neben dem Hunde in gezähmtem Zustande das einzige Hausthier, das die weiten Flächen der Tundren Nord-Russlands und Sibiriens bis zum Ob hin bewohnbar macht und der dortigen Bevölkerung fast ausschliesslich zur Nahrung, Bekleidung, Behausung etc. dient. Da statistische Daten fehlen, und die Rennthiere durch epizootische Krankheiten in den letzten Jahren sehr gelitten haben, besonders durch den Milzbrand, wird ihre Hauptzahl im Archangelschen Gouvernement auf 300 000 angenommen. (Gegen die Epizootie der Rennthiere ergreift die Regierung Maassregeln. D. Ref.) Ausser mit den Fellen, den Geweihen, Haaren oder sogenannten Rennthierwolle, wird auch mit dem Rennthierfleisch Handel getrieben. Das Rennthierfett kommt einstweilen so gut wie gar nicht in den Handel, die Production hierin wird an Ort und Stelle für Speisezwecke und zur Fabrikation von Kerzen verbraucht. Letztere haben den Vorzug, dass sie beim Brennen nicht fliessen. Das Pud Fett kostet am Ort ca. 5 Rbl. Nachstehende Analysen sind von W. S. Karassew¹⁰⁾ ausgeführt. Zwei von verschiedenen Züchtern erhaltene Proben geschmolzenes Rennthierfett enthielten Wasser und Verunreinigungen in geringer Menge.

Schmelzpunkt des Fettes.	Titer des Fettes.	Jodzahl des Fettes.	Versäuerungszahl der Fettsäuren.	Säurezahl.	Esterzahl.
I. 47,8°	45,73°	31,36	34,5	198,8	5,3
II. 47,8°	45,73°	35,80	34,5	194,4	4,35

Das Muster II enthielt 10,39 Proc. Glycerin. Die chemisch freige-machten Fettsäuren enthielten 61,1 Proc. Stearin-, 1,4 Proc. Palmitin- und 38,5 Proc. Oelsäure. Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, dass das Rennthierfett dem Fette des Elenthieres sehr ähnlich ist. Ob die Proben aus Nieren- oder Epidermalfett stammten, war nicht festzustellen, vermuthlich aber war es ein Gemisch. (Journ. kaiserl. russ. techn. Ges. 1900. 34, 63.) a

Einiges über das Harz von Pinus silvestris und vergleichende Untersuchungen über Tannen- und Canadabalsam.

Von W. E. Tischtschenko¹¹⁾.

Während das Harz von Pinus palustris, P. maritima, P. laricio austriaca bei der Destillation 13—19 Proc. sog. amerikanisches und französisches Terpentinöl ergaben, wurden aus dem Harz der P. silvestris in Russland, speciell im Gouvernement Wologda, nur 7—8 Proc. erhalten. Diese Eigenthümlichkeit ist bereits früher Gegenstand der Untersuchung gewesen und hat ergeben, dass die geringere Ausbeute weniger auf die Eigenart der Pinus silvestris des nördlichen Klimas beruht, sondern, dass bei der Art des Einsammelns und Trocknens des Harzes viel Terpentinöl verloren geht. Schon früher war durch Schkatelew festgestellt, dass, wenn das Harz nach französischer oder amerikanischer Methode getrocknet wird, die Terpentinölausbeute 14 Proc. betrug. Die Versuche wurden erneuert und im Permschen Gouvernement 2 verschiedene Proben Fichtenharz gesammelt, das dem amerikanischen sehr ähnlich war. Das Harz wurde im Warmwasserfilter durch Zeug filtrirt. Das Terpentinöl wurde mit Wasserdampf in 3—4 Std. vollständig abdestillirt, zur Reinigung von mitgerissenen Säuren mit Kalkmilch rectificirt und zum Schluss mit wasserfreiem Gyps getrocknet. Das zurückgebliebene Kolophonium wurde zum Schluss in geringem Vacuum getrocknet. Gefunden wurde im Mittel:

I. Terpentinöl	19,68 Proc.	Kolophonium	80,25 Proc.
II. „	18,68 „	„	80,57 „

Die erhaltenen Producte waren von guter Qualität, doch entsprach das Kolophonium nicht den höchsten Sorten der amerikanischen und französischen Waare. Die physikalischen Eigenschaften wurden näher untersucht.

	Spec. Gew.	Drehungswinkel.	Schmelzpunkt.
Terpentinöl	D ₂₀ ^o 0,876	[α] _D = +24,2	—
	D ₂₀ ^o 0,861	—	—
	D ₂₀ ^o 0,862	—	—
Kolophonium	—	[α] _D = -17,5	68—80°
Harz	—	[α] _D = -20,7	—

Amerikanisches Kolophonium schmilzt (vergleichsweise in 2 Proben bestimmt) bei 68—80° und 70—80°, französische höchste Sorten bei 65—75°. — Aus den Literaturangaben ist der Schluss zu ziehen, dass das Terpentinöl und der Canada- sowie Strassburger Balsam sehr ähnlich sein müssen, da sie alle von Abies, wenigstens von verschiedenen Abarten derselben, stammen, (Abies canadensis, A. pectinata, A. sibirica). Daher wurde Tannenharz im Permschen Gouvernement gesammelt und mit Canadabalsam vergleichend untersucht. Die Farbe der Proben war etwas gelber als die des Canadabalsams. Das Tannenharz lässt sich ohne Anwendung von Wärme leicht filtriren. Die Analyse ergab:

¹⁰⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1899. 23, 659.
¹¹⁾ Vergl. auch Chem.-Ztg. 1899. 23, 659.

	Aus Tannenbalsam.		Aus Canadabalsam.	
Rohterpentinöl	37,2 Proc.	—	29,9 Proc.	—
Terpentinöl gereinigt mit Kalk	34,6	—	29,3	—
Kolophonium	62,8	—	70,0	—
Flawitzky fand Terpentinöl	30,3	—	16,5	—
„ Kolophonium	67,4	—	81,3	— ¹²⁾
Schkatelew „	28,0	—	—	—

Spec. Gew.	Tannenbals.	Canada-bals.	Terpentinöl, gereinigt, aus Tannenbals.	Terpentinöl, gereinigt, aus Canadabals.	Kolophonium aus Tannenbals.	Kolophonium aus Canadabals.
D ₂₀ ^o	1,007	1,003	0,900	0,873	1,06 (D ₁₇ ^o ?)	1,059
D ₂₀ ^o	0,996	0,989	0,886	0,859	—	—
D ₂₀ ^o	0,998	0,990	0,887	0,860	—	—
Nach Flawitzky D ₂₀ ^o bei 19°	—	—	0,8751	—	—	—

Drehungswinkel.	Tannenbals.	Canada-bals.	Terpentinöl aus Tannenbals.	Terpentinöl aus Canadabals.	Kolophonium aus Tannenbals.	Kolophonium aus Canadabals.
[α] _D	-8,5°	+5,7°	-30,4°	-31,8°	+3,17°	+15,8°
Nach Flawitzky [α] _D	-9,5°	+9,0°	-30,0°	-32,8°	-3,3°	+7,42°
Schkatelew [α] _D	—	—	-35,8°	—	—	—

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass der Tannen- und Canadabalsam und die aus denselben hergestellten Producte, Terpentinöl und Kolophonium, ähnliche Eigenschaften (bis auf die Polarisation) haben und einander sehr gleichen, und Canadabalsam durch Tannenbalsam in allen Fällen ersetzt werden kann. (Journ. kais. russ. techn. Ges. 1900. 34, 75.) a

Darstellung des Kupferchlorürs. Von E. Zuloaga. (Rev. Chim. ind. 1900. 13, 107.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Ueber Schlacken.

Von Albert Čáp.

Der günstige Erfolg einer Schmelzoperation ist hauptsächlich abhängig von der erschmolzenen Schlacke, also von der richtigen Zusammensetzung der Erzbeschickung. Auf den Hüttenwerken in Příbram benutzte man lange Zeit eine Erzzusammensetzung, die folgende Schlacke gab: Kieselsäure 28 Proc., Phosphorsäure 1,10 Proc., Thonerde 5,55 Proc., Kalk 10,86 Proc., Magnesia 0,68 Proc., Eisenoxydul 35,83 Proc., Manganoxydul 3 Proc., Zinkoxyd 9,43 Proc., Bleioxyd 1,67 Proc., Silber 0,002 Proc., Schwefel 2,52 Proc. und Spuren Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Kupferoxyd. Diese Schlacke steht den Singulosilicaten nahe und zeigt auch dementsprechend unangenehme Eigenschaften: sie fließt mit wenig hellrother Farbe, erstarrt schnell, bildet dadurch Ansätze, unreinen Schmelzgang, die Schwefelverbindungen der Metalle scheiden sich unvollkommen daraus ab. Es wurden deshalb Versuche gemacht, unter Belassung der Silicirungsstufe der Schlacke, die Erdbasen (Kalk) zu vermehren, die Metallbasen (Eisen) zu vermindern. Durch diese Aenderung nahm die Schlacke an Helle und Dünnflüssigkeit zu; das Maximum wurde erreicht bei einem Verhältniss der Erdbasen zu den Metallbasen wie 1:2, dann wurden die Schlacken wieder strengflüssiger. Dieses Verhältniss scheint also für Schlacken, die 5—7 Proc. Zink und geringen Thonerdegehalt haben, sehr brauchbar zu sein. Die Schlacke hatte folgende Zusammensetzung: Kieselsäure 27,80 Proc., Phosphorsäure 1,60 Proc., Thonerde 4,70 Proc., Kalk 16,95 Proc., Magnesia 1,05 Proc., Eisenoxydul 33 Proc., Manganoxydul 3,40 Proc., Zinkoxyd 7,09 Proc., Bleioxyd 0,70 Proc., Silber 0,0017 Proc., Schwefel 1,60 Proc., Spuren von Arsen, Antimon, Nickel, Kobalt. Weitere Versuche betrafen Schlacken, bei denen das Verhältniss von MgO, CaO:FeO, MnO wie 1:2 belassen und nur der Silicirungsgrad erhöht wurde. Erreicht das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Kieselsäure zu dem der Basen den Werth 1,1—1,3:1, so sind die Schlacken helleleuchtend, dünnflüssig, arm an Silber und Blei, gestatten, das Durchsetzquantum um 18—20 Proc. zu vermehren und die Campagnen von 3 auf 9—15 Monate zu verlängern. Příbramer Schlacke der letzten Jahre setzt sich zusammen aus: 35,79 Proc. Kieselsäure, 1,90 Proc. Phosphorsäure, 4,81 Proc. Thonerde, 16,50 Proc. Kalk, 1,58 Proc. Magnesia, 29,50 Proc. Eisenoxydul, 2,10 Proc. Manganoxydul, 6 Proc. Zinkoxyd, 1,50 Proc. Bleioxyd, 0,0025 Proc. Silber, 1,50 Proc. Schwefel, Spuren Arsen, Antimon, Nickel, Kobalt. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 231.) nn

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Kleidungsstücke,

durch Paraffin für Wasser undurchdringlich gemacht.

Von Cathoire.

Eine Mischung von 2 Th. Paraffin (Schmelzp. 52—53°) und 1 Th. Vaseline wird in Petroläther gelöst und zur Tränkung der Stoffe verwendet. Da im Laufe der Versuche sich besonders gute Resultate bei mit Türkischroth gefärbten Stoffen ergaben und dies als Wirkung der Thonerdebeize erkannt wurde, so wurde weiterhin eine solche mit der Paraffinirung verbunden. Es wird so ein genügender Schutz gegen Regen erlangt, dabei die Ventilation nicht beeinträchtigt und die Haltbarkeit der Stoffe eher erhöht. (Rev. d'Hygiène 1900. 22, 296.) sp

¹²⁾ Flawitzky hat wahrscheinlich einen künstlich getrockneten Canadabalsam in Händen gehabt.