Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 30. März 1901. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 26.) No. 11. Jahrgang XXV.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber ein neues registrirendes Luftpyrometer.

Von W. H. Bristol.

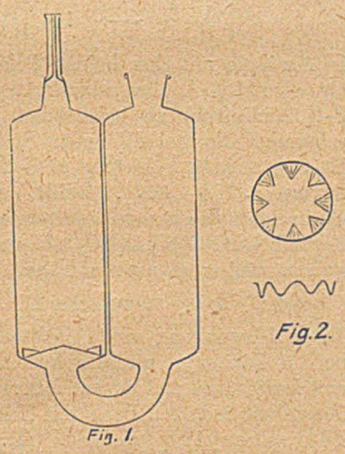
Das Instrument dient zur Messung hoher Temperaturen, die fortlaufend auf einer rotirenden Karte selbstthätig aufgezeichnet werden. Gleichzeitig ist darauf Rücksicht genommen, dass Barometerstand und Temperatur der Atmosphäre nicht ausser Acht gelassen werden. Das eigentliche Pyrometer besteht aus einem cylindrischen hohlen Porzellankörper, welcher in eine Capillare ausläuft, durch welche die Verbindung mit dem Druckmesser hergestellt wird. An das Porzellanrohr setzt sich ein ebenfalls capillares, nahtloses Kupferröhrchen, welches bis zum Druckmesser führt. Das Porzellanrohr steckt in einer Schutzhülle. Der Druckmesser ist eine Art Manometer mit zwei federnden Röhren. Das eine Röhrchen ist mit der Capillare verbunden, das andere communicirt mit der Atmosphäre. Hierdurch werden Druck- und Temperaturschwankungen berücksichtigt, und das Instrument zeigt richtige Temperaturen an. Die federnden Rohre sind schneckenförmig aufgewunden. Eine schematische Skizze erläutert die Anordnung. (Stahl u. Eisen *1901*. **21**, 315.)

Sollte das nothwendig meterlange Verbindungsröhrchen zwischen Erhitzungsstelle und Druckmesser nicht grosse Versuchsfehler bedingen? u

Eine Verbesserung am Orsat'schen Apparat.

Von A. Bement.

Ein Nachtheil bei dem Orsat'schen Apparat ist der, dass die in dem Gefässe stehenden Glasröhren sich so verschieben können, dass eine derselben gerade über die Oeffnung des unteren Verbindungsrohres zu stehen kommt und so Unannehmlichkeiten bei der Gasanalyse verursacht. Diesen Umstand sucht Verf. durch folgende Verbesserung zu beseitigen: Er legt eine Glasscheibe mit gerippten Rande auf die untere Oeffnung, wie es in Fig. 1 angedeutet ist. Fig. 2 stellt die Gestalt der Scheibe dar. Diese bietet nicht nur eine Stütze, sondern gestattet auch den freien Durchgang durch eine grössere Fläche aus jeder Röhre zum Verbindungsrohr, da die nach unten stehenden Zacken der Scheibe auf dem Boden des Pipettenraumes ruhen und einen weiten Raum zwischen den Rippen frei lassen. Das Verbindungsrohr kann weiter gemacht werden, wodurch das rasche Durchlaufen des Reagens begünstigt und die für die Absorption erforderliche Zeit abgekürzt wird. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901*. **23**, 57.) γ



Ein verbesserter Schmelzpunktsapparat.

Von F. W. Streatfeild und J. Davies.

Der von den Verf. vorgeschlagene Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes besteht aus einem leichten kuppelförmigen Glasdeckel von solchem Durchmesser, dass er bequem auf dem Rande oder Flansch eines gewöhnlichen engen Bechergläses aufsitzt. Der Deckel ist mit 2 engen Oeffnungen versehen, von denen die eine in der Mitte des Deckels für das Thermometer und die andere seitliche Oeffnung für einen Glasrührer bestimmt ist. Der Glasdeckel wird durch Hinaufschieben an dem festhängenden, eingespannten Thermometer in die Höhe gehoben, um das Schmelzröhrchen an diesem durch Befeuchten mit Schwefelsäure zu befestigen. Der Deckel bildet einen wirksamen Condensator für die Schwefelsäuredämpfe und schützt die Säure vor Luftfeuchtigkeit. (Chem. News *1901*. **83**, 121.) γ

Ueber Diphenyltellurid und das Atomgewicht des Tellurs.

Von O. Steiner.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs unterwarf Verf. das Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, welches sich nach der Methode von Krafft und Lyons[1]) durch Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit Tellur aus reinen Ausgangsmaterialien als Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen gewinnen lässt, der Elementaranalyse, um den Kohlenstoffgehalt möglichst genau zu ermitteln und daraus das Atomgewicht des Tellurs zu berechnen. Die Berechnung des letzteren geschah unter der Voraussetzung, dass C = 12,003 und H = 1,008 sei. Mehrere Bestimmungen ergaben im Mittel für das Atomgewicht des Tellurs 126,4. — Wenngleich diese Atomgewichtsbestimmungen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, so ist doch ein neuer Weg gegeben, der es ermöglicht, das wirkliche Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen. Man kann auch die Ditolyltelluride, welche nicht nur im luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig sind, sondern auch durch Krystallisation gereinigt werden können, in Untersuchung nehmen. (D. chem. Ges. Ber. *1901*. **34**, 570.) β

Ueber das Gleichgewicht zwischen Ester, Wasser, Säure und Alkohol.

Von Hans Euler.

Verf. erwähnt die grundlegenden Arbeiten von Berthelot, Péan de St. Gilles, van t'Hoff und von Guldberg und Waage über das Gesetz der Massenwirkung und die Theorie Arrhenius', nach welcher das Gleichgewicht aus den Dissociationsconstanten der Componenten berechnet werden kann. Hingegen sind, bemerkt Verf., Gleichgewichtsbedingungen an dem so reichhaltigen organisch-chemischen Materiale vom Standpunkte der Ionen-Theorie aus nicht untersucht worden. In der vorliegenden Mittheilung hat Verf. den Versuch gemacht, von diesem Gesichtspunkte aus die Gleichgewichtsverhältnisse einer Reaction näher zu studiren, deren Geschwindigkeit vielfach unter sehr verschiedenen Bedingungen gemessen worden ist. Das Massenwirkungsgesetz giebt für das System die Gleichung: $\frac{C_{Säure} \cdot C_{Alkohol}}{C_{Ester} \cdot C_{Wasser}} = k_1$, wobei C die Concentration des im Index angegebenen Stoffes bezeichnet. Es lassen sich für die Lösung eines theilweise hydrolysirten Salzes folgende Beziehungen aufstellen:

$$C_{Säure} \cdot C_{Basis} = k_1 \cdot C_{Salz}$$
$$C_S \cdot C_H = k_2 \cdot C_{Säure}$$
$$C_M \cdot C_{OH} = k_3 \cdot C_{Basis}$$
$$C_{OH} \cdot C_H = k$$
$$C_S \cdot C_M = k_4 \cdot C_{Salz}$$

wobei C_S die Concentration des Anions der Säure, C_M die Concentration des Kations der Basis und C_{Salz}, $C_{Säure}$ und C_{Basis} die Concentration des nicht dissociirten Theiles der entsprechenden Elektrolyte bedeuten, ferner k_2, k_3, k und k_4 die elektrolytischen Dissociationsconstanten von Säure Basis, Wasser und Salz. Hieraus erhält man: $k_1 = \frac{C_{Säure} \cdot C_{Basis}}{C_{Salz} \cdot C_{Wasser}} = \frac{k_4 \cdot k}{k_2 \cdot k_3}$. Da nun die elektrolytische Dissociationsconstante der Salze erfahrungsgemäss wenig mit der Natur der Anionen und Kationen variirt, so ist in erster Annäherung die Constante der Hydrolyse den Dissociationsconstanten der Säure und der Basis umgekehrt proportional. Verf. fasst nun einen Ester als Salz auf und stellt danach folgende Gleichung auf:

$$\frac{C_{Säure} \cdot C_{Alkohol}}{C_{Ester} \cdot C_{Wasser}} = k_1 = \frac{k_{Ester} \cdot k_{Wasser}}{k_{Säure} \cdot k_{Alkohol}}$$

wobei k wieder die Dissociationsconstanten bedeuten. Verf. hat für verschiedene Ester eine Reihe von Bestimmungen der Hydrolysationsconstante ausgeführt. Die Versuche wurden mit Essigsäure, Propionsäure, Chloressigsäure und Ameisensäure, Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol angestellt, und zwar in 4-fach normaler bis 0,5-fach normaler wässeriger Lösung. Aus den Versuchen geht hervor, dass in mässig verdünnten Lösungen von Estern das Gleichgewicht stark mit der Natur der Säure und des Alkohols variirt, und zwar sind die Methylester von den untersuchten Estern am wenigsten, die Aethylester am stärksten hydrolysirt, während die Propylester dazwischen liegen; weiter zeigt sich die Hydrolyse eines Esters um so beträchtlicher, je stärker seine Säure ist. Das auffallende Resultat, dass der Betrag der Hydrolyse mit den elektrischen Dissociationsconstanten der Säure wächst — ein Resultat, welches im Widerspruch mit demjenigen steht, das für Salze gefunden und von der Theorie verlangt wird —, veranlasst Verf. zu folgender Ueberlegung. Die Constitution eines Esters, z. B. des Aethylacetates, kann durch folgende Schreibweise dargestellt werden: $CH_3 . CO—O—C_2H_5$. Soll derselbe als Salz nach der jetzt geläufigen Vorstellung der Ionen-Theorie aufgefasst

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1894*. 18, 223. D. chem. Ges. Ber. *1894*. 27, 1769.

werden, so sind zwei Möglichkeiten gegeben, welche schematisch durch $\overset{+}{C}H_3 . CO — \overline{O}C_2H_5$ und $CH_3 . \overline{C}OO — \overset{+}{C_2H_5}$ ausgedrückt werden können. Im ersten Falle fungirt $CH_3CO—OH$ (Essigsäure) als Basis, $C_2H_5O—H$ (Alkohol) als Säure, im zweiten Falle $CH_3COO—H$ (Essigsäure) als Säure, $C_2H_5—OH$ (Alkohol) als Basis. Die Elektroaffinität keines der 4 Radicale CH_3CO, CH_3COO, C_2H_5 und C_2H_5O ist indessen gross, und deshalb wird weder die Spaltung $\overset{+}{C}H_3CO — O\overline{C}_2H_5$, noch diejenige $CH_3 . \overline{C}OO — \overset{+}{C_2H_5}$ ausschliesslich statthaben, sondern dieselben werden neben einander bestehen. Es sind hiernach 2 Bedingungen für die Hydrolyse aufzustellen:

$$\text{(I) } k_1 = \frac{k_4 . k}{k_2 . k_3} \text{ und (II) } k_1 = \frac{k'_4 . k}{k'_2 . k'_3},$$

wo die einzelnen Constanten folgenden Gleichungen entnommen sind:

$$k = C_{OH} . C_H$$
$$C_{Ester}\ k_4 = C_{CH_3COO} . C_{C_2H_5}$$
$$C_{Essigsäure}\ k_2 = C_{CH_3 . COO} . C_H$$
$$C_{Alkohol}\ k_3 = C_{C_2H_5} . C_{OH}$$
$$C_{Ester}\ k'_4 = C_{CH_3CO} . C_{C_2H_5O}$$
$$C_{Essigsäure}\ k'_2 = C_{CH_3 . CO} . C_{OH}$$
$$C_{Alkohol}\ k'_3 = C_{C_2H_5O} . C_H$$

Aus (I) und (II) kann man durch Multiplication $k_1^2 = \frac{k_4 k'_4 . k^2}{k_2 k'_2 . k_3 . k'_3}$ als gültige Bedingung für die Esterhydrolyse erhalten. (Öfvers. öfver Vetensk. Accad. Förhandlinger *1900.* **57**, 1105.) *h*

Ueber die fractionirte Veresterung und Verseifung von Stereoisomeren. Von W. Marckwald und A. McKenzie. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 469.)

Atomgewichtsbestimmung des Calciums. Von A. Herzfeld. Hierüber ist bereits kurz berichtet worden.[2]) (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 559.)

Einfluss des Druckes bei den chemischen Gleichgewichtserscheinungen. Von O. Boudouard. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 227.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe.

Von F. Krafft und O. Steiner.

Erhitzt man Diphenylselenid, $C_6H_5 . Se . C_6H_5$, mit der äquivalenten Menge Schwefel im offenen Gefässe bis nahe zum Sieden, so bildet sich Phenylsulfid, $C_6H_5 . S . C_6H_5$, und das Selen wird fast vollständig ausgeschieden. Es findet also hier eine Verdrängung des Selens durch Schwefel statt. In analoger Weise wird das Tellur des Diphenyltellurids, $C_6H_5 . Te . C_6H_5$, durch Schwefel verdrängt. Diphenylsulfid wird von Sauerstoff nicht merklich angegriffen (keine Bildung des beständigen Diphenyläthers), dagegen erhält man umgekehrt aus Diphenyläther, wenn man denselben mit Schwefel etwa 15 Std. auf 350° erhitzt, Phenylsulfid. Indem der Schwefel das Selen und Tellur aus ihren Phenylverbindungen verdrängt, während umgekehrt der Sauerstoff des Diphenyläthers durch Schwefel ersetzbar ist, zeigen die Elemente der Schwefelgruppe ein Verhalten, welches vollkommen an dasjenige der Halogene erinnert. — Wird weiter Selendioxyd und Schwefel im Einschmelzrohr, gefüllt mit Kohlendioxyd, bis nahe an den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt, so wird schwarzes Selen ausgeschieden, daneben bildet sich Schwefeldioxyd. Erhitzt man reine Selensäure mit Schwefel nur bis auf 55°, so scheidet sich reichlich Selen aus, unter Bildung von Schwefelsäure und seleniger Säure. Nach diesen Beobachtungen ist die Affinität zwischen Schwefel und Sauerstoff grösser als diejenige zwischen Selen und Sauerstoff. Weiter nimmt die Affinität von Schwefel, Selen und Tellur zu den Halogenen mit steigendem Atomgewichte zu. Daher wird auch der Schwefel aus seinen Halogenverbindungen durch Selen und Tellur verdrängt. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 560.) *β*

Ueber Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe.

Von F. Krafft und R. Neumann.

Die in der Schwefelgruppe beobachteten Reactionsverhältnisse (*s. vorstehendes Referat*) wurden auch in der Gruppe des Phosphors, Arsens und Antimons etwas näher untersucht, zunächst an den Verbindungen dieser relativ positiven Elemente mit negativem Sauerstoff, Schwefel oder Chlor. Es ergab sich, dass unter gewissen Bedingungen das positivere Arsen den Phosphor, und das noch positivere Antimon das Arsen aus den Oxyden, Sulfiden und Chloriden verdrängt. Das umgekehrte Verhalten lässt sich beobachten bei der Einwirkung des Phosphors und seiner Homologen auf die Phenylverbindungen des einen oder anderen dieser Elemente; Phosphor, Arsen und Antimon bilden hier das relativ negative Radical gegenüber dem positiven Phenyl, und dem entsprechend wird aus dem Triphenylstibin das Antimon leicht durch Arsen verdrängt, während das Triphenylarsin beim Erhitzen mit Phosphor Triphenylphosphin liefert, dagegen andererseits Antimon noch bei 300° ohne Einwirkung auf Triphenylarsin ist. Es zeigt sich also die vollkommenste Uebereinstimmung in den Umsetzungsverhältnissen der Phosphorgruppe mit denen der Schwefelgruppe wie der Halogene. — Auf Grund dieser Beziehungen sprechen die Verf. den Satz aus: Von einer Anzahl möglicher Verbindungen ist stets diejenige die beständigere, welche aus dem elektropositivsten Radicale der elektropositiveren Gruppe mit dem elektronegativsten der negativen Gruppe gebildet wird. — Die einzelnen Umsetzungen werden näher besprochen. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 565.) *β*

[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 85.

3. Organische Chemie.

Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. I und II.

Von W. Marckwald und Alex. McKenzie.

Während in der ersten Arbeit W. Marckwald die bisher über den Amylalkohol aus Fuselöl vorhandene Literatur, namentlich die Arbeiten Pasteur's, Le Bel's und Rogers' bespricht, werden in der zweiten Arbeit die mit McKenzie unternommenen Versuche zur Trennung der Amylalkohole im Fuselöl beschrieben. Die Verf. haben zunächst die Amylestersäuren einiger substituirter Phthalsäuren untersucht. Das unerwartete Ergebniss dieser Versuche war, dass in allen von den Verf. geprüften Fällen die entsprechenden Ester der beiden Amylalkohole Mischkrystalle bilden. Die Verf. haben dies bei den Estersäuren der 3,6-Dichlorphthalsäure, der Tetrachlorphthalsäure und je zwei isomeren Esterpaaren der 3-Nitrophthalsäure sicher feststellen können. Die Estersäuren der Phthalsäurereihe sind aber unzersetzt schmelzbar; man kann also die fortschreitende Reinigung durch Schmelzpunktsbestimmung controliren. Es ist den Verf. nun in der That gelungen, durch solche Estersäuren hindurchgehend, den reinen activen Amylalkohol, wie auch den reinen Isoamylalkohol darzustellen. Der optisch active Amylalkohol unterscheidet sich vom Isoamylalkohol sehr charakteristisch durch den Geruch. Er reizt nicht zum Husten, die betäubende Wirkung scheint aber stärker zu sein. — Schliesslich weisen die Verf. darauf hin, dass die zahllosen Amylalkoholderivate, welche in der Literatur beschrieben sind, Gemische darstellen. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 479, 485.) *δ*

Ueber die beiden stereoisomeren symmetrischen Diphenyldinitroäthylene (Dinitrostilbene, Tolandinitrite).

Von Julius Schmidt.

Die Diphenyldinitroäthylene erhielt Verf. durch Einleiten der rothen Gase, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure bilden, in die ätherische Lösung von Tolan. Dabei geht also, unter zweimaliger Addition von Stickstoffdioxyd, die 3-fache Kohlenstoffbindung in die doppelte über:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C \\ C_6H_5 . C \end{matrix} \longrightarrow \text{I.} \begin{matrix} C_6H_5 . C . NO_2 \\ C_6H_5 . C . NO_2 \end{matrix} \text{ und II. } \begin{matrix} C_6H_5 . C . NO_2 \\ NO_2 . C . C_6H_5 \end{matrix}$$

In Analogie mit den beiden Tolandichloriden sind diese beiden Isomeren als α- und β-Diphenyldinitroäthylen (α- und β-Dinitrostilben, α- und β-Tolandinitrit) zu bezeichnen. Das α-Diphenyldinitroäthylen (wahrscheinlich Formel II) vom Schmelzp. 186—187° ist in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als die β-Verbindung (Formel I) vom Schmelzp. 105—107°. Beide Verbindungen sind insofern von Interesse, als in ihnen die ersten Repräsentanten von Dinitroolefinen der allgemeinen Formel $R . (NO_2)C : C(NO_2) . R$ vorliegen, welche neben der Nitrogruppe keinen weiteren anorganischen Substituenten enthalten. Die Stammsubstanz, das symmetrische Dinitroäthylen, $NO_2 > C : C < NO_2$, hofft Verf. durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Acetylen zu erhalten. Die beiden Diphenyldinitroäthylene liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und darauf folgendem Eindampfen der aus der Reactionsflüssigkeit isolirten Base mit Salzsäure das Chlorhydrat des α,β,γ,δ-Tetraphenylpiperazins. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 619.) *β*

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben und über das symmetrische Diphenyldinitroäthan (Stilbendinitrit).

Von Julius Schmidt.

Leitet man in die ätherische Lösung von Stilben die roth-braunen Gase ein, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln, so scheiden sich in reichlicher Menge weisse Krystalle ab, welche bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_3$ zeigen. Die Verbindung ist entstanden durch Addition von Stickstofftrioxyd an Stilben, demnach als Stilbennitrosit zu bezeichnen, und ihre Constitution kann einer von den beiden Formeln entsprechen:

$$\text{I.} \begin{matrix} C_6H_5 . CH . N : O \\ | \quad > O \\ C_6H_5 . CH . N : O \end{matrix} \qquad \text{II.} \begin{matrix} C_6H_5 . CH . N . O \\ | \quad \dot{O} \quad | \\ C_6H_5 . CH . N . O \end{matrix},$$

wahrscheinlich Formel II. Beim Kochen mit Eisessig zerfällt ein Theil des Nitrosits unter Abgabe von Stickstofftrioxyd, und dieses führt den Rest des Nitrosits in *symm.* Diphenyldinitroäthan (Schmp. 235 bis 236° unter Zersetzung) über:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . N . O \\ | \quad \dot{O} \quad | \\ C_6H_5 . CH . N . O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . CH . NO_2 \\ | \\ C_6H_5 . CH . NO_2 \end{matrix}$$

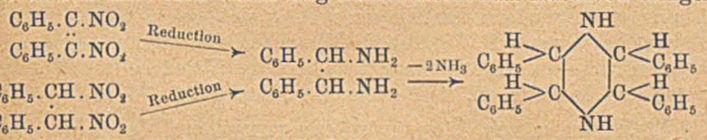
Das *symm.* Diphenyldinitroäthan liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und darauf folgendem Eindampfen der aus der Reactionsflüssigkeit isolirten Base mit Salzsäure das Chlorhydrat des $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-Tetraphenylpiperazins. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 623.) *β*

Synthese des $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-Tetraphenylpiperazins.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Julius Schmidt.

Wie schon vorstehend erwähnt, lassen sich sowohl *symm.* α- und β-Diphenyldinitroäthylen, wie auch *symm.* Diphenyldinitroäthan in gleicher Weise in dasselbe Tetraphenylpiperazin überführen. Man reducirt die essigsaure Lösung der Nitroverbindung in der Siedehitze mit Zinkstaub und dampft die aus der Reductionsflüssigkeit abgeschiedene Base mit rauchender Salzsäure ein. Es resultirt dann stets das Chlorhydrat des $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-Tetraphenylpiperazins vom Schmp. 254—256°. Diese Synthese beruht zweifellos auf der intermediären Bildung der den genannten Nitroverbindungen entsprechenden Amidobase der Paraffinreihe, von der sich dann 2 Mol. unter Ammoniak-Austritt zum Piperazinderivat condensiren. Die Reaction lässt sich durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



Es wird bei der Reduction auch die Aethylenbindung gelöst. — Verf. behält sich vor, die Synthese auf ihre allgemeine Anwendbarkeit für symmetrische Dinitroderivate der Methan- und Aethylenreihe zu prüfen. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 627.) *β*

4. Analytische Chemie.

Ueber die Trennung von Ferrichlorid in wässeriger Salzsäure von anderen Metallchloriden durch Aether.

Von Frank N. Speller.

Im Jahre 1892 wurde eine Methode zur „Trennung des Eisens von den Elementen nach einem neuen Verfahren" von J. W. Rothe veröffentlicht, welche darauf gegründet war, dass Ferrichlorid in wässeriger Salzsäurelösung nach dem Schütteln mit Aether und Absitzenlassen in der ätherischen Lösung zurückbleibt, da die anderen Chloride fast gänzlich unlöslich sind und von der unteren wässerigen Schicht zurückgehalten werden. Bei der Analyse von Nickelstahl stiess Verf. jedoch auf Schwierigkeiten, als er diese Methode anwendete. Deswegen unternahm er einige Versuche, um die Reaction näher zu studiren, und arbeitet nun in folgender Weise: Zu der Lösung, welche die Chloride enthält, wird genügend concentrirte Salpetersäure zugesetzt, um das vorhandene Eisen vollständig zu oxydiren. Sie wird danach in einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben auf einem dünnen Eisenblech abgedampft, wobei die Temperatur desselben sehr leicht durch darunter befindliche Gasflämmchen controlirt werden kann. Hiermit fährt man fort, bis ein dicker Syrup erhalten ist. Nun nimmt man mit einer möglichst geringen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,105 auf. Die so behandelte Lösung wird in einen passenden Schüttelcylinder eingegossen, man giebt Aether zu, ungefähr 5 ccm auf jedes dg gelöstes Eisen, und schüttelt 3—4 Min. lang. Nach 10 Min. lässt man die untere (wässerige) Schicht ablaufen. Das in der wässerigen Lösung noch vorhandene Eisen dürfte sehr wenig sein und meistens — bei Gegenwart von Kupfer, Nickel und Kobalt — durch eine einzige Ammoniakfällung entfernt werden können, oder durch Zusatz von mehr Aether und abermaliges Schütteln in demselben Schüttelcylinder, in welchem die erste Trennung ausgeführt worden ist. (Chem. News *1901.* **83**, 124.) *γ*

Ueber den Nachweis der Bernsteinsäure.

Von C. Neuberg.

Da der übliche Nachweis von Bernsteinsäure — Reindarstellung der Säure und deren Identificirung durch Schmelzpunkt oder Verwandlung in das charakteristische Bleisalz — das Vorhandensein grösserer, greifbarer Mengen der Substanz zur Voraussetzung hat und bei geringen Quantitäten versagt, so empfiehlt Verf. für letztere die überaus empfindliche Pyrrolreaction, da sich auf diese Weise noch 0,0006 g Bernsteinsäure nachweisen lassen. Die Anstellung der Probe ist sehr einfach: Man engt die auf Bernsteinsäure zu untersuchende Flüssigkeit nach Zusatz von einigen ccm Ammoniaklösung im Reagensglase auf 1 ccm ein, fügt dann etwa 1 g käuflichen Zinkstaub hinzu, der die Flüssigkeit aufsaugt und eine gleichmässige Vertheilung derselben bewirkt, und glüht. Die entweichenden Dämpfe färben dann bei Anwesenheit von Bernsteinsäure, entsprechend deren Menge, Fichtenspähne hell- oder dunkelroth, wenn diese, mit starker Salzsäure befeuchtet, in die Reagensglasöffnung gehängt werden. Dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, die Fichtenspähne erst nach Vertheilung des überschüssigen Ammoniaks in die Dämpfe einzuführen, um eine Neutralisation der Salzsäure zu vermeiden. — Befindet sich die Bernsteinsäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht als freie Säure, sondern an Metall gebunden, so lässt sie sich in vielen Fällen genau ebenso nachweisen, wenn man statt des Ammoniaks Ammoniumcarbonat anwendet. Ganz sicher gelingt ihre Auffindung, wenn man die Umwandlung in das Ammoniaksalz durch Ammoniumphosphat bewirkt, indem man zu der mit Ammoniak auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit vor Zugabe des Zinkstaubes einige Krystalle von phosphorsaurem Ammonium fügt. Die mitgetheilte Prüfung auf Bernsteinsäure ist ausserordentlich empfindlich und durchaus charakteristisch, solange keine Substanzen zugegen sind, die gleichfalls die Fichtenspahnreaction geben, und welche Verf. besonders aufführt. Aus der Zahl von Substanzen, welche die Pyrrolreaction geben, kommen für die thierphysiologische Untersuchung ausser Bernsteinsäure nur Albumin, Hämin und Indolderivate in Betracht. Aber auch bei Gegenwart dieser Körper lässt sich mittels der Fichtenspahnreaction die Bernsteinsäure eindeutig und scharf erkennen, da sie sich leicht von ihnen trennen lässt. Die Arten dieser Trennungen werden vom Verf. genau beschrieben. Die angegebene Methode zum Nachweise der Bernsteinsäure ist in gleicher Weise mit festem und flüssigem Material ausführbar und ist besonders deshalb empfehlenswerth, weil sie mit ausserordentlich geringen Substanzmengen ausführbar ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **31**, 574.) *ω*

Darstellung chemisch reiner Oxalsäure.

Von O. Schmatolla.

Chemisch reine Oxalsäure zur Einstellung der Normallaugen soll man nach manchen Lehrbüchern erhalten durch Umkrystallisiren aus 12-proc. Salzsäure oder aus Weingeist. So erhält man jedoch niemals eine absolut reine Säure. Verf. giebt folgenden Weg an: Man löst im Wasserbade 50 g Oxalsäure in 120 g absolutem Alkohol, lässt erkalten und absitzen. Man filtrirt, versetzt mit 2—3 Tropfen einer 1:2 verdünnten Schwefelsäure, schüttelt tüchtig um und lässt eine Nacht stehen, wobei die letzten Spuren von Alkali als Sulfate ausfallen. Man verdunstet den Alkohol, nimmt den Rückstand mit 200—300 ccm Wasser auf, lässt die wässerige Lösung einige Stunden in der Kälte stehen, wodurch sich eine etwa mit den Säuren und dem Aethylalkohol gebildete Verunreinigung als schweres Oel abscheidet, und filtrirt. Das Filtrat, welches nun absolut reine Oxalsäure enthält, bringt man vor Staub geschützt zur Krystallisation und trocknet die Krystalle zunächst bei 35—40°, dann im Exsiccator über trockenem Chlorcalcium. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 194.) *s*

Ueber die Bestimmung der Hippursäure.

Von W. A. Cates.

Die Bestimmung der Hippursäure im Harn kann nach der Methode von Bunge und Schmiedeberg in geeigneter Weise ausgeführt werden. Man behandelt den Rückstand des abgedampften Harns nach einander mit absolutem Alkohol, Essigäther und Petroläther. Die so gewonnene Hippursäure wird in heissem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden auf ein kleines gewogenes Papierfilter gebracht, im Wasserbadofen getrocknet und gewogen. Auf jedes ccm des Filtrates addirt man 0,0015 g zu. Der letztere Theil des Verfahrens kann beträchtlich abgekürzt werden, wenn nach der Behandlung mit Petroläther (welcher Benzoësäure, Oxysäuren, Phenol und Fett entfernt) der krystallinische Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und direct mit $\frac{n}{10}$-NaOH titrirt wird, wobei man Phenolphthaleïn als Indicator benutzt. Der Endpunkt ist sehr befriedigend, trotzdem eine gewisse Menge Harnfarbstoff stets neben der Hippursäure extrahirt wird, die Resultate stimmen gut mit den bei der Gewichtsmethode erhaltenen überein. (Chem. News *1901.* **83**, 121.) *γ*

Die Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen. Von Fred. Ibbotson und Harry Brearley. (Chem. News *1901.* **83**, 122.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Wasserstoffsuperoxyd und seine therapeutische Anwendung.

Das neuerdings von E. Merck in den Handel gebrachte Hydrogenium peroxydatum purissimum, welches 30 Gew.-Proc. Wasserstoffsuperoxyd enthält, und zwar in absolut chemisch reiner wässeriger Lösung, ist eine wasserhelle, klare Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,111 bei 15°. Auf Congopapier wirkt es nur sehr schwach, Lackmuspapier wird hingegen geröthet, etwa in der für Kohlensäure bekannten Nüance. Beim Erhitzen in einer Platinschale entwickelt es Sauerstoff, ohne eine Spur von Geruch und verflüchtigt sich ohne Rückstand. In gut verschlossenen sauberen Gefässen und bei gewöhnlicher Temperatur ist es unbegrenzt haltbar. Die physiologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass Wasserstoffsuperoxyd völlig ungiftig, andererseits aber ein vorzügliches Hämostaticum und Antisepticum ist. Die therapeutische Anwendung ist eine sehr vielseitige, sowohl äusserlich als innerlich. Die bisherigen Angaben weisen vielfache Widersprüche auf, was auf der Verschiedenheit der benutzten Präparate beruhen dürfte. Es empfiehlt sich daher eine Nachprüfung mit dem neuen Präparat. (Klin.-therapeut. Wochenschr. *1900*, No. 51.) *sp*

Zur Phosphorölfrage.

Von Konrad Stich.

Die Grenze des Nachweises von Phosphor in Oelen nach Mitscherlich's Methode wurde zunächst in der Weise ermittelt, dass Wasserdämpfe durch das Oel hindurch getrieben wurden. Es ergab sich bei dem Vorhandensein von 0,2 mg Phosphor in 100 g Oel noch ein schwaches, momentanes Leuchten, sobald durch Lüften des Destillationsrohres der Luft Zutritt gegeben wurde. Luft, Licht und Ranzigkeit des Oeles erwiesen sich für die Haltbarkeit sehr verdünnter Lösungen von geringem Einfluss, insofern, als die qualitative Reaction nach wochenlangem Aufbewahren noch in derselben Stärke auftrat. Für die quantitative Bestimmung ergaben sich durch Oxydation des Dampfdestillates und Bestimmung der so erhaltenen Phosphorsäure ganz unbrauchbare Resultate. Bessere wurden erhalten, wenn die Benzollösung des Oeles mit Acetonsilberlösung gefällt und der entstandene Niederschlag oxydirt wurde. Qualitativ ist der Nachweis des Phosphors auf diese Weise nicht zu erbringen, da z. B. Leberthran mit dem Reagens schon für sich eine schwarze, phosphorfreie Fällung giebt. Beim Stehen von mit Phosphoröl zur Hälfte gefüllten Kolben entsteht eine gelbe, amorphe Ausscheidung, welche theils aus einer besonderen Modification des amorphen Phosphors, theils aus niederen Oxydationsstufen desselben besteht. Die Resultate quantitativer Bestimmungen zeigen, dass concentrirte, d. h. 1-proc. Lösungen bei der Aufbewahrung an ihrem Gehalte von gewöhnlichem, gelöstem Phosphor Einbusse erleiden, und zwar a) durch Oxydation, b) in Folge Bildung von gelbem Phosphor, c) in Folge Verdunstung bei der Auflösung. Letzteres lässt sich vermeiden, wenn man die Auflösung in Druckflaschen vornimmt. (Wiener klin. Wochenschr. *1901.* **14**, 177.) *sp*

Musol.

Von G.

Unter dieser Bezeichnung bringt das „Generaldepot S. Rahmer" ein angebliches Specificum gegen Diabetes in den Handel, das nach einer Untersuchung lediglich Salol enthält. (D. med. Wochenschr. *1901.* **27**, 142.) *sp*

Untersuchung des Kadi-Oeles. Von Cathelineau und Hauser. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 247.)

Analyse des Mineralwassers aus der Quelle „Source des Cévennes" in Ucel (Ardèche). Von Et. Barral. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 257.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber Spaltungen von Glykosiden durch Schimmelpilze.

Von Andre Brunstein.

Es wurden vom Verf. mehrere Schimmelpilze (Aspergillus, Penicillium, Botrytis, Mucor etc.) in Raulin'scher Lösung in ihrem Verhalten gegen 1-proc. Lösungen von Glykosiden, speciell gegen Helicin, Salicin, Arbutin, Amygdalin etc. (gerade diese, weil ihre Spaltungsproducte durch chemische Reagentien leicht nachweisbar waren) untersucht. Ihr Nährwerth ist ein sehr verschiedener. So ermöglichen Amygdalin, myronsaures Kalium und Coniferin eine gute Vermehrung des Mycels, Arbutin, Helicin und Salicin aber darum nicht, weil bald schädliche, hemmend oder tödtend auf den Organismus wirkende Verbindungen auftraten. Das Schicksal der von den Pilzen durchwucherten Glykoside ist dagegen sehr conform. Sie werden zunächst durch die Secretionen des Mycels in Glykose und Benzolderivat gespalten, von denen die erstere vom Mycel verzehrt wird, während das Benzolderivat extracellulär vom Pilz oxydirt wird. So spaltet Aspergillus Oryzae aus Salicin den Salicylalkohol ab, der dann zu Salicylaldehyd und schliesslich zu Salicylsäure oxydirt wird. (Beihefte z. Botan. Centralbl. *1901.* **10**, 1.) *v*

Amylolytische, glykosidspaltende, proteolytische und celluloselösende Fermente in holzbewohnenden Pilzen.

Von Philipp Kohnstamm.

Verf. operirte mit den aus Pilzen gewonnenen Presssäften. Aehnlich wie Buchner für die Hefe, bereitete er sich dieselben, indem er das Material mit Sand und Kieselguhr zerrieb, mit Wasser zu einem weichen Teig verarbeitete und so vorbereitet in ein doppeltes Presstuch einschlug und dann einem langsam auf 300 at gesteigerten Druck etwa 1 Std. lang unterwarf. Die so erhaltenen Auszüge zeigten ein nach der Pilzspecies wechselndes Aussehen. Stets zeigten sie schwach saure Reaction und reducirten stark Fehling'sche Lösung. Schwierig war der rein chemische Nachweis der Fermente, so gelang er nur in einem Falle durch Bläuung mit Guajaktinctur und Wasserstoffsuperoxyd. Im Haupttheil der Arbeit liefert Verf. den Nachweis der Fermente durch Prüfung der physiologischen Wirkung der Auszüge. Mit Toluol sterilisirte Säfte, welche eine verschieden lange Zeit auf 1-proc. Stärkelösung eingewirkt hatten, verhinderten die Bläuung derselben mit Jod. Bei Agaricus melleus, dem bekannten Hallimasch, und dem Hausschwamm, Merulius lacrimans, scheint dieses sowohl im Mycel wie im Fruchtträger vorhandene amylolytische Ferment nach seinem Verhalten höheren Temperaturen gegenüber etc. mit der Malzdiastase identisch zu sein. Der Nachweis glykosidspaltender emulsinartiger Fermente wurde geführt, indem Verf. durch diese Amygdalin etc. in Zucker, Benzaldehyd und Blausäure spalten liess. Von diesen Producten liess sich Blausäure durch die Berliner Blau-Reaction oder Zucker (quantitativ) durch Kupfer-Reduction aus Fehling'scher Lösung nachweisen. Zum Nachweis proteolytischer Fermente diente nach der Fermi'schen Methode die Eigenschaft derselben, mit Thymol sterilisirte Gelatine zu verflüssigen, während die celluloselösenden Fermente („Cytase", „Cellulase") durch mikroskopische Controle der Wirkung des Saftes auf Blätter etc. erkannt wurden. (Beihefte zum Botan. Centralbl. *1901.* **10**, 90.) *v*

Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.

Von O. Emmerling.

Im Jahre 1898 hat Croft Hill[3]) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er behauptet, durch Einwirkung von Maltase auf concentrirte Traubenzuckerlösung Maltose erhalten zu haben. Verf. hat nun die Versuche wiederholt, das Ergebniss seiner mit vielfach recht langwierigen Operationen (monatelange Einwirkung des Enzyms) verbundenen Untersuchung ist folgendes: Die Hefenmaltase wirkt in der That condensirend auf Glykose; es entsteht ein Disaccharid, dasselbe ist aber nicht Maltose, sondern die isomere Isomaltose. Ausserdem entstehen erhebliche Mengen dextrinartiger Körper. Die Hefenmaltase ist also im Stande, synthetisch zu wirken; es findet aber keine einfache Umdrehung der Gleichung statt, sondern das Enzym verhält sich genau so wie Säuren, durch welche ja nach E. Fischer's Versuchen mit Glykose Isomaltose gebildet wird. — Verf. stellt zur Zeit analoge Versuche mit Emulsin, Amylase und Invertin an. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 600.) *β*

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Blut. Leichtes Mittel zur Unterscheidung des Menschenblutes von dem Blute der Thiere.

Von S. Cotton.

Aus den Beobachtungen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf verschiedene Blutarten zieht Verf. folgende Schlüsse: 1. Menschenblut besitzt eine grössere Kraft, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, als das Blut von Thieren. Das entwickelte Volumen Sauerstoff ist fast 4 Mal so gross wie das beim Rind und 10 Mal beträchtlicher als das beim Hammel. 2. Es wird nunmehr leicht sein, das Blut des Menschen von dem der Thiere zu unterscheiden. 3. Das von Thieren auf den Menschen übergeleitete Blut dürfte für diesen asphyxisch sein. Dasselbe würde unter Thieren verschiedener Gattung der Fall sein. Hier liegt eine neue Scheidelinie zwischen den Gattungen vor, die ebenso wichtig ist wie die von Cuvier angenommene. 4. Mikroben, die für den Menschen, bei dem sie ihr Entwickelungsmaximum erlangen können, pathogen sind, werden beim Uebertragen in das Blut von Thieren, in welchem die Lebensbedingungen so verschieden sind, selbst krank durch theilweise Asphyxie und verlieren etwas von ihrer Activität, d. h. von ihrer Virulenz. Hierin liegt das Geheimniss der Sera und verdünnten Giftstoffe. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 255.) *γ*

Die Bestimmung des Amidosäurenstickstoffs im Harne.

Von M. Krüger und J. Schmidt.

Die Verf. haben eine Methode zur Bestimmung des Amidosäurenstickstoffs im Harne ausgearbeitet, welche im Principe dieselbe ist, wie die von Pfaundler, aber doch von letzterer abweicht. Man ermittelt zunächst nach Pflüger und Gumlich die zur vollständigen Fällung des Harnes nothwendige Menge an Phosphorwolframsäure, indem man zu je 10 ccm Harn 1 ccm 10-proc. Salzsäure und dann wechselnde Mengen 10-proc. Phosphorwolframsäure giebt. Der Niederschlag setzt sich in allen Fällen leicht ab; man filtrirt nach 2 Minuten und giebt zu etwa 1 ccm des Filtrates 1 ccm Phosphorwolframsäurelösung. Tritt nach 2 Minuten keine Trübung mehr ein, so ist die Fällung vollständig; ist die Säurezahl gefunden, so giebt man zu einer grösseren Menge, etwa 30 ccm, Harn 3 ccm 10-proc. Salzsäure und die berechnete Menge Phosphorwolframsäurelösung hinzu und filtrirt nach 2 Std. durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss. Nach Herstellung des Filtrates werden folgende Bestimmungen ausgeführt: 1. Es wird in 5 ccm des ursprünglichen Harnes der Gesammtstickstoff nach Kjeldahl bestimmt. 2. In je 10 ccm des Filtrates bezw. einer solchen Menge, welche 5 ccm Harn annähernd entspricht, wird a) der Gesammtstickstoff, welchen die Verf. Harnstoffstickstoff + Amidosäurenstickstoff nennen, nach Kjeldahl, b) der Harnstoffstickstoff durch Erhitzen mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure während 3—4 Std. auf 160—180° bestimmt. Die Differenz zwischen 2a und 2b giebt den Amidosäurenstickstoff an. Die Verf. haben nach dieser Methode zunächst eine Reihe von normalen und pathologischen Harnen untersucht, um zu ermitteln, in wie weit bei Bestimmung des Harnstoffstickstoffs durch Erhitzen mit Schwefelsäure die gefundene Menge abhängig ist von der Temperatur und der Zeit des Erwärmens. Es ergab sich, dass bei Temperaturschwankungen von 155—190° und bei Zeitschwankungen von 4—10 Std. stets dieselben Werthe erhalten wurden. Zum Schluss haben die Verf. bei einem Hunde, der nur mit Fleisch gefüttert wurde, die Ausfuhr an Amidosäurenstickstoff verfolgt und dann bei gleich bleibender Ernährung 3 Tage hinter einander bestimmte Mengen an Glykokoll gegeben, um festzustellen, ob thatsächlich alles Glykokoll in Harnstoff übergeht. Die tägliche Ausscheidung an Amidosäurenstickstoff betrug beim Hunde nach Fleisch-

[3]) Chem.-Ztg. *1898.* **22**, 535.

fütterung 0,29 g, 0,27 g, 0,33 g an 3 auf einander folgenden Tagen; dieselbe steigt in geringer Weise, doch deutlich an nach Eingabe von Glykokoll und zwar auf 0,52 g, 0,50 g und 0,64 g. Hiernach scheint ein geringer Theil des Glykokolls unverändert — vielleicht gepaart mit einer Säure — den Organismus zu passiren; dieser Theil wächst jedoch nicht proportional der Einfuhr von Glykokoll. — Endlich wurden noch Versuche an Menschen angestellt, um zu untersuchen, ob der Uebergang von Benzoësäure in Hippursäure durch Zunahme des ausgeführten Amidosäurestickstoffs mit obiger Methode zum Ausdruck käme; die Methode zeigte in prompter Weise den Uebergang von Benzoësäure in Hippursäure an. (Ztschr. physiol. Chem. *1901*. **31**, 556.) ω

Zur Kenntniss der Ehrlich'schen Dimethylamidobenzaldehydreaction.

Von F. Pröscher.

Nachdem Ehrlich beobachtet hatte, dass normaler Harn bei Zusatz von Dimethylamidobenzaldehyd in saurer Lösung eine schwache Rothfärbung zeigt, suchte Verf. den dieser Reaction zu Grunde liegenden Bestandtheil des Harns zu isoliren. Er beschreibt ausführlich die Darstellung und die Eigenschaften des unbekannten Körpers, wovon nur hervorgehoben sei, dass der Farbstoff in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, Epi- und Dichlorhydrin leicht löslich, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Aether ist. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung wird er als amorpher braun-rother Niederschlag ausgefällt. In Ammoniak und Kalilauge ist er mit gelber Farbe löslich, neutralisirt man die alkalische Lösung mit Salzsäure oder Essigsäure, so erscheint die rothe Farbe wieder. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird der Farbstoff sehr langsam zersetzt, mit Zink und Salzsäure vollkommen zerstört. Als Formel des neuen Körpers berechnet Verf. $C_7H_{15}O_6N$; dieselbe steht der des Glykosamins $C_6H_{13}O_5N$ am nächsten und unterscheidet sich nur durch einen Mehrgehalt von COH_2 von derselben. Ob der Körper ein Formylglykosamin oder das Acetylderivat des noch unbekannten Pentosamins darstellt, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Zum Schluss bespricht Verf. noch die spectroskopische Untersuchung des rothen Farbstoffs. (Ztschr. physiol. Chem. *1901*. **31**, 520.) ω

Ueber Hämolysine. 5. Mittheilung.

Von P. Ehrlich und J. Morgenroth.

1. Ueber die Bindungsweise des Immunkörpers an die Erythrocyten. Die bekannten Anschauungen über die Existenz von zwei verschiedenen haptophoren Gruppen werden nochmals entwickelt und durch das Beispiel des Diazobenzaldehyds erläutert. Bordet glaubte, durch einen Versuch nachzuweisen, dass bei der Fixirung des Immunkörpers nicht chemische Bindung stattfinde, sondern eine mechanische Anziehung, ähnlich wie beim Färbeprocess; er fand nämlich, dass eine gewisse Menge von Erythrocyten etwa das Doppelte der zu ihrer Auflösung erforderlichen Menge an Immunkörper zu fixiren vermochte. Die Thatsache ist richtig. Bei vielfachen Versuchen mit verschiedenartigem Material ergab sich, dass in einzelnen Fällen die Erythrocyten nur die erforderliche Menge Immunkörper zu fixiren vermögen, in anderen aber weit mehr, bis zum Hundertfachen. Diese Unterschiede zwischen verschiedenartigen Blutkörperchen bestätigen aber gerade die Richtigkeit der chemischen Theorie; sie sind zu erklären dadurch, dass die für den Immunkörper haptophore Gruppe in verschiedenen Blutkörperchen nicht nur ein Mal, sondern auch vielfach vertreten sein kann. Auch dies wird durch einige chemische Beispiele verständlich gemacht.

2. Ueber Complementoide. Durch Inactiviren, d. h. durch Erhitzen des Serums auf 56—60°, wird bekanntlich die hämolytische Eigenschaft desselben vernichtet; der Immunkörper bleibt danach unverändert, so dass er sich an die Zelle anlagern und bei Zufügung frischen Complementes die Auflösung vermitteln kann. Es blieb fraglich, ob hierbei das Complement ganz vernichtet oder nur verändert wird. Gehen doch Toxine leicht in Toxoide über, bei welchen zwar die toxophore Gruppe zerstört, die haptophore aber erhalten ist. Es zeigte sich nun, dass durch Behandlung von Thieren mit inactivirtem Serum Anticomplemente erzeugt werden können, und zwar in mindestens gleicher Stärke wie mit activem Serum. Da im Sinne der Ehrlich'schen Anschauungen diese Immunitätsreaction durch die haptophore Gruppe ausgelöst wird, so muss diese bei der Inactivirung erhalten geblieben sein und die Zerstörung sich auf die zymotoxische Gruppe beschränken. So veränderte Complemente werden als Complementoide bezeichnet. Ihre Affinität muss wesentlich geringer sein als die der Complemente, da sie durch diese aus der Verbindung wieder herausgedrängt werden. Für derartige Affinitätsänderungen bei geringen Aenderungen der chemischen Constitution bietet wiederum die Chemie ausreichende Beispiele.

3. Ueber Auto-Anticomplemente. Durch Injection von Ziegenserum, vereinzelt auch von Ochsenserum, bei Kaninchen wurde deren Serum in der Weise verändert, dass das Complement schwand und Anticomplement an seine Stelle trat. Die so erzeugten Körper werden als Auto-Anticomplemente bezeichnet. Es ist anzunehmen, dass sie nicht durch die normalen im Serum kreisenden Complemente hervorgerufen werden, ebenso wenig durch das Serum von Thieren mit identischen Complementen. Vermuthlich ist eines oder das andere der im Ziegenserum vorkommenden Complemente mit denen des Kaninchenserums zwar verwandt, aber nicht identisch, es hat etwa dieselbe haptophore Gruppe, sonst aber abweichende Constitution. Vereinzelte Beobachtungen weisen bereits darauf hin, dass ein ähnliches Schwinden von Complementen bei krankhaften Zuständen eintreten kann. (Berl. klin. Wochenschr. *1901*. **38**, 251.) *sp*

Ueber das Bromalin.

Von Jenö Kollarits.

Unter dem Namen Bromalin bringt Merck die zuerst von Bardet benutzten Verbindungen der Bromsalze mit Formaldehyd in den Handel. Durch deren Anwendung sollen die Erscheinungen des Bromismus, insbesondere Furunculose, vermieden werden. Entsprechend dem geringeren Bromgehalt zeigte das Präparat erst in doppelter Dosis die gleiche therapeutische Wirkung wie Bromkalium. Das gleiche Verhältniss bestand aber auch für das Auftreten des Bromismus. Die einzelnen Patienten zeigten gegen die entsprechenden Mengen beider Anwendungsformen fast genau gleiche Resistenz bezw. Empfänglichkeit. Da der Preis des Bromalins bei gleichwerthiger Dosis etwa 20 Mal so hoch ist, so ist ihm hiernach kein gutes Prognostikon zu stellen. (Therapie Gegw. *1901*, 104.) *sp*

Ueber das Hedonal.

Von Eduard Müller.

Nach einer ausführlichen Literaturübersicht kommt Verf. zu seinen eigenen Versuchen, welche an dem Krankenmaterial einer psychiatrischen Klinik angestellt wurden. Das Hedonal erwies sich als ein in Mengen von 1—2 g ungefährliches Hypnoticum bei Agrypnie leichteren Grades und hauptsächlich dann, wenn subjectiv Ruhebedürfniss besteht, der Eintritt des Schlafes aber durch psychische Alterationen von mässiger Stärke verzögert oder verhindert ist. Aber selbst hierbei ist die Wirkung nicht ganz zuverlässig und wird bei fortgesetzter Medication mitunter so rasch erschöpft, dass die meist nothwendige Steigerung der Dosis bis zu 5 g zuweilen nicht im Stande ist, die Abschwächung zu paralysiren. Bei schweren Fällen von Schlaflosigkeit ist die Wirkung selbst höherer Gaben ganz unsicher. Nebenwirkungen fehlen nicht, scheinen aber harmlos zu sein und wesentlich auf Idiosynkrasie zu beruhen. Zuweilen besteht beträchtliche Diurese. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901*. **48**, 383.) *sp*

Ueber Gonorrhoebehandlung mit Gelatosesilber, Albargin.

Von Bornemann.

Das Präparat, von Liebrecht entdeckt und von den Höchster Farbwerken hergestellt, ist eine Doppelverbindung von Silbernitrat und Gelatose. Es ist ein voluminöses, nahezu weisses, in Wasser in jedem Verhältniss leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung reagirt neutral, und das Silber ist darin ähnlich wie in den Eiweisspräparaten, aber nicht so fest, maskirt. Vor diesen besitzt das Präparat den Vorzug, dass es dialysirbar ist. Bei der therapeutischen Prüfung ergaben sich Resultate, welche Verf. als mindestens ebenso gut wie die mit Protargol bezeichnet. Vor diesem besteht aber der Vorzug eines wesentlich geringeren Preises. (Therapie Gegenw. *1901*, 117.) *sp*

Ueber die chemische Verwandtschaft der thierischen Mucine mit den pflanzlichen Pectinen. Vorläufige Mittheilung. Von Bruno Schröder. (Beihefte z. Botan. Centralbl. *1901*. **10**, 122.)

Ueber das Jodproduct des Oxyhämoglobins. Von D. Kurajeff. (Ztschr. physiol. Chem. *1901*. **31**, 527.)

Zur Chemie der Paranucleïnsäure. Von P. A. Levene u. C. Alsberg. (Ztschr. physiol. Chem. *1901*. **31**, 543.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Fäcalien-Verwerthungsanlage in Eduardsfelde bei Posen.

Von H. Thiesing.

Aus den Hausgruben in Posen werden die Fäcalien vermittelst pneumatischer Abfuhrwagen in eine grosse, bei Jersitz belegene, sinnreich gebaute Sammelgrube gebracht. Während nun die zur Aufnahme der concentrirten Auswürfe dienenden Abtheile der Sammelgrube sich in regelmässiger Folge durch Abfuhr nach dem Felde leerten und wieder füllten, wurden diejenigen, in denen Wasserfäcalien gesammelt wurden, immer voller. Jetzt werden die wässerigen Fäcalien einem nahe der Vorstadt Jersitz gelegenen Gute, Eduardsfelde, durch Druckluftleitung zugeführt. Als Drucklufterzeuger dient wegen des unregelmässigen, täglich mehrmals unterbrochenen Betriebes keine Dampfmaschine, sondern ein 14-pferdiger Benzinmotor mit Schieberluftpumpe. Derselbe saugte aus den anfahrenden Transportwagen in Jersitz die wässerige Masse in einen 10 cbm fassenden, als Sammelbassin dienenden alten eisernen Dampfkessel und drückte dieselbe von dort mit 4—5 at auf das Feld. Jetzt ist aber eine Sammelgrube in Jersitz für die Aufbewahrung der wässerigen Fäcalien bestimmt. Einer Vergeudung von Druckluft ist durch die Anbringung von sogen. Ueberholungsschächten nach Liernur'schem System vorgebeugt. Auf jedem Feldschlag ist in Abständen von 300 m eine Abzweigung mit Schieber angebracht, an welche eine tragbare oberirdische, je nach

Bedarf bis zu 600 m lange Vertheilungsleitung von 50 mm lichter Weite angeschraubt werden kann. An einem Ende befindet sich ein 20 m langer Schlauch mit Mundstück, welches ein Arbeiter führt. Mit Hülfe dieser Einrichtung lässt sich eine Kreisfläche von etwa 30 m Halbmesser in ungemein feiner Vertheilung der wässerigen Masse besprengen, so dass auf diese Weise täglich 3 ha gedüngt werden können. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Stück 37 der „Mittheilungen der Deutsch. Landwirthsch.-Gesellsch." *1900.*) *c*

Ueber die Mosaikkrankheit der Tabakspflanze.

Von Iwanowski.

Gegenüber der Hypothese Beijerinck's, dass die genannte Krankheit einem „Contagium vivum fluidum" zuzuschreiben sei, hatte Verf. schon früher nachweisen können, dass durch von ihm aus dem Safte erkrankter Pflanzen isolirte Bakterien gesunde Pflanzen inficirt werden können. Es ist jetzt auch gelungen, diese Bakterien in den Geweben der erkrankten Pflanzen aufzufinden. Die Erscheinung, welche Beijerinck zu seiner Anschauung verleitete, nämlich die Diffusion des infectiösen Stoffes in erstarrtem Agar, ist wohl so zu erklären, dass auch feste Körperchen zu solchem Eindringen befähigt sind. Ausführlichere Mittheilungen über den Krankheitserreger werden in Aussicht gestellt. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* [II.] **7**, 148.) *sp*

Die Anwendung des W. Ostwald'schen Thermoregulators für Brutschränke. Von Theodor Paul. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 141.)

Die Ergebnisse der neueren Malariaforschung mit besonderer Berücksichtigung der Koch'schen Malaria-Expedition. Von Wilde. (Münch. medicin. Wochenschr. *1901.* **48**, 392.)

Die Malariaparasiten. Von G. Maurer. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901.* **48**, 337.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Ueber Schwefelfarbstoff-Analysen.

Von A. Meyenberg.

Bei Gelegenheit einer Polemik über einen früheren Artikel von Sunderland über Schwefelfarbstoffe giebt Verf. folgende Anhaltspunkte zur Unterscheidung der einzelnen Schwefelfarben, indem er vorausschickt, dass die beste Unterscheidungsmethode, ob eine Färbung mit Anilinschwarz oder mit Schwefelfarbstoffen hergestellt wurde, darin besteht, dass man die Färbung mit einer Lösung behandelt, die aus gleichen Theilen Zinnsalz und concentrirter Salzsäure bereitet wird. Man erhitzt den Stoff mit dieser Lösung in einem kleinen Kölbchen, dessen Oeffnung mit Filtrirpapier — welches vorher mit essigsaurem Blei imprägnirt wurde — bedeckt ist. Die Schwefelfarbstoffe färben das Bleipapier braun an, besonders wenn es vorher noch mit etwas Ammoniak angefeuchtet wird. Die verwendete Salzsäure muss arsenfrei sein. Zur Unterscheidung der einzelnen Schwefelfarben giebt Verf. folgende Reactionstabelle:

	Immedial-schwarz V	Immedial-schwarz G	Immedial-schwarz FF	Vidal-schwarz alt	St. Denis-schwarz	Cross Dye Black	Katigen-schwarz	Schwefel-schwarz	Sulfanilin-schwarz	Ec'ips-schwarz	Clayton-Echt-schwarz BM	Anilin-schwarz
Alkalisches Natrium-superoxyd	Lösung fast farblos, Faser blauer	Lösung dunkel-grün, Faser blauer	Lösung farblos, Faser blauer	Lösung lebhaft grün, Faser etwas heller	Lösung lebhaft grün, Faser olivgrün	Lösung dunkel-grün-blau, Faser hellgrün	Lösung fast farblos, Faser unverändert	Lösung fast farblos, Faser unverändert	Lösung farblos, Faser blauer	Lösung hell blau-grün, Faser heller, blauer	Lösung matt-schwärzlich, Faser heller, grauer	Lösung matt-braun, Faser braun
Concentrirte Schwefelsäure	Violett-schwarz, leicht löslich	Schwarz-violett, leicht löslich	Violett-schwarz bis Blau-violett, leicht lösl.	Oliv-schwarz, wenig löslich	Oliv-schwarz, wenig löslich	tiefes Violett-schwarz, wenig löslich	tiefes Violett-schwarz, wenig löslich	grünliches Schwarz, wenig löslich	Violett-schwarz, leicht löslich	Blau-schwarz, etwas besser löslich	Schwarz, schwer löslich	Braun-schwarz
Zinnsalz-Salzsäurelösung	Faser hellbraun, nach dem Waschen violett-schwarz	Faser dunkel-braun, nach dem Waschen braun-schwarz	Faser hellbraun, nach dem Waschen violett-schwarz	Faser dunkel-braun, nach dem Waschen dunkel-oliv	Faser dunkel-braun, nach dem Waschen oliv	Faser hellbraun, nach dem Waschen dunkel-oliv	Faser hellbraun, nach dem Waschen schwarz	Faser hellbraun, nach dem Waschen schwarz	Faser hellbraun, nach dem Waschen violett-schwarz	Faser hellbraun, nach dem Waschen oliv-schwarz	Faser dunkel-braun, nach dem Waschen dunkel-braun	Faser braun-schwarz, nach dem Waschen schwarz-violett
Die vorerst mit Zinnsalz-Salzsäure behandelte Baumwolle nach dem Waschen mit verd. Ammoniak erwärmt	Lösung violett	Lösung fast farblos	Lösung schwach violett	Lösung fast farblos	Lösung schwarz-blau	Lösung blau	Lösung farblos	Lösung farblos	violette Lösung	Lösung blau	Lösung fast farblos	Lösung farblos

(Society of Dyers and Colorists *1901.* **17**, 61.) *x*

Ueber neue Farbstoffe.

Von E. Grimaux und Léon Lefèvre.

Die Verf. diazotirten die vom Triphenylmethan und seinen Homologen oder ihren Sulfonverbindungen abgeleiteten Farbstoffe, wenn sie NH_2-Gruppen enthielten, und liessen nach bekannten Verfahren sulfonirte oder nicht sulfonirte Phenole, Naphthole, Amine darauf einwirken. Die Verf. arbeiteten mit Triaminen, Diaminen oder Monoaminen. Auch kann man die Leukobasen und, nach Bildung des Azofarbstoffes, die Leukobasenseite oxydiren oder nicht. Ferner kann man in die vom Triphenylmethan abgeleiteten Farbstoffe eine NH_2-Gruppe einführen, welche sich diazotiren lässt, indem man die Farbstoffe mit Nitrobenzylchlorid behandelt und danach reducirt. — Ausserdem beschreiben die Verf. Farbstoffe aus der Gruppe der Resaurine und Resoxeïne oder Analoge. 1. Einen auf Seide und Wolle gelben Farbstoff, erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Resorcin bei 100°. 2. Die Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Resorcin auf dem Wasserbade. Gelber, alkalilöslicher Farbstoff, welcher im Seifenbade Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle färbt. (Resoxeïn.) 3. Das Bromderivat dieses Körpers färbt roth. 4. Das Anilinderivat des Resoxeïns (Einwirkung von Anilin bei 150°) färbt roth-braun. 5. Das Alkoholderivat des Resoxeïns und Resaurins Nencki's. (Alkoholfarbstoff.) 6. Die Bromderivate des Körpers No. 5. Alkoholfarbstoffe. 7. Das Bromderivat des Resaurins färbt roth. 8. Die Einwirkung von Anilin auf Resaurin bei 150°. — Einige dieser Farbstoffe sind, während die Arbeit der Verf. als „pli cacheté" deponirt war, von anderer Seite patentirt erhalten worden. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 213.) *γ*

Ueber blaue vom Triphenylmethan abgeleitete Farbstoffe.

Von E. Grimaux.

Der Aethyl- und der Methylester des *m*-Dimethylaminophenols von der Formel: $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OC_2H_5\end{matrix}$ bezw. OCH_3 (1) (3) geben bei der Behandlung mit einer Lösung von Carbonylchlorid in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid blaue Farbstoffe: $C.Cl\left[C_6H_3<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right]_3$, welche in Wasser löslich sind und sich direct auf Wolle, Seide und mit Tannin gebeizter Baumwolle fixiren. Aethyl und Methyl können durch einander ersetzt werden oder auch durch andere Alkylradicale, wie durch Benzyl. Man kann somit vom Aethyl- oder vom Methylester des *m*-Diäthylaminophenols etc. ausgehen. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 215.) *γ*

Ueber rosa Farbstoffe, die sich vom Triphenylmethan ableiten.

Von E. Grimaux.

Der *m*-Dimethylaminophenolmethylester giebt beim Erhitzen mit seinem Gewicht Phthalsäureanhydrid auf 175—180° während einiger Stunden einen Farbstoff, den man durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure löslich macht. Diese Lösung fluorescirt roth; sie färbt Seide und Wolle direct und fixirt sich auf tannirter Baumwolle. Die CH_3-Gruppen können zum Theil oder gänzlich durch andere Alkylradicale, C_2H_5, C_3H_7, ersetzt werden. So geben die Körper $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OC_2H_5\end{matrix}$ (1) (3) und $C_6H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\OCH_3\end{matrix}$ (1) (3) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid Farbstoffe, die dieselben Eigenschaften zeigen wie der vorstehende. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 215.) *γ*

Ueber Triphenylmethanderivate.

Von E. Grimaux.

1. Dimethylirtes *o*-Anisidin, sowie das analoge Aethylderivat, das Dimethylamino-*o*-phenetol: $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}$ (1) (2) und $C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix}$ (1) (2) geben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln einen blauen Farbstoff, den man z. B. beim Erhitzen von Dimethyl-*o*-anisidin mit Arsensäure auf 170° erhält. Ebenso entsteht er bei der Oxydation mit $C_6H_5SO_2Cl$, oder wenn man das Chlorhydrat in Berührung mit Luft auf 174—180° erhitzt. Dieser Farbstoff färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle direct. 2. Der rosarothe Farbstoff, welchen man durch die Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf den Methyl- oder Aethylester des *m*-Dimethyl- oder *m*-Diäthylaminophenols erhält, erleidet eine Umwandlung, wenn man ihn einige Zeit auf 180° mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Der neue Farbstoff ist weniger violett-roth, mehr gelb und lebhafter; er färbt Seide und Wolle direct und fixirt sich auf tannirter Baumwolle, welche ziemlich gut Kochen mit Seife verträgt. Die substituirten Rhodamine verhalten sich ebenso gegen Schwefelsäure; desgleichen gehen die Phthaleïne in Phthalideïne über. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 216.) *γ*

Darstellung von alkylirten *m*-Aminophenolen.

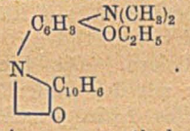
Von E. Grimaux.

Diese alkylirten *m*-Aminophenole erhält man nach dem allgemeinen Verfahren von Cohn. Dasselbe besteht darin, dass man Resorcin mit Aminen zwischen 200 und 300° erhitzt. Mit Dimethylamin oder Diäthylamin liefert Resorcin beim Erhitzen auf 200° nach etwa 10 Std. *m*-Dimethylaminophenol bezw. Diäthylaminophenol. — A. Fluoresceïn giebt beim Erhitzen mit Diäthylamin oder mit Dimethylamin auf 200—255° verschiedene Farbstoffe, die den Rhodaminen nahestehen. Der eine derselben ist in Soda und in Salzsäure löslich, er färbt ein fluorescirendes Rosaroth. Der andere in Säuren lösliche, in Soda unlösliche Farbstoff giebt eine Färbung, welche sich sehr derjenigen des Rhodamins nähert. Diese Substanz ist vielleicht identisch mit den alkylirten Rhodaminen. B. Ein grüner Farbstoff, welcher dem Malachitgrün ähnelt, entsteht, wenn man Dimethylaminophenoläthylester oder -methylester oder die beiden Ester des Diäthylaminophenols mit Benzaldehyd und Zinkchlorür condensirt und danach oxydirt. Nitrobenzaldehyd verhält sich ebenso. — Die Darstellung des *m*-Aminophenols und der Alkylderivate ist in Deutschland patentirt und ebenso die Einwirkung der Amine auf das Fluoresceïn während der Hinterlegungszeit vorstehender Arbeit des Verf. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 217.) *γ*

Ueber Farbstoffderivate der Dialkyläther des *m*-Aminophenols.

Von E. Grimaux.

Die Dialkyläther des *m*-Aminophenols von der allgemeinen Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} NR_2 & (1) \\ OR & (3) \end{matrix}$ geben mit Natriumnitrit und Salzsäure Nitrosoderivate, welche als Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe, wie für das Nitrosodimethylanilin, dienen. 1. Das Chlorhydrat des Nitrosodimethylaminophenoläthyläthers, $C_6H_3 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 & (1) \\ OC_2H_5 & (3) \\ NO & (4) \end{matrix}$, giebt bei der Reduction mit Zink und Oxydation mit Kaliumbichromat in Gegenwart von *α*-Naphthol ein Oxäthylindophenol



. 2. Dasselbe Chlorhydrat liefert beim Erhitzen mit einem aromatischen Diamin, wie *m*-Toluylendiamin, eine blaue Substanz (Oxäthyltoluylenblau), die sich beim Kochen ihrer Lösung in eine rothe Substanz umwandelt. 3. Beim Erhitzen mit *β*-Naphthol in essigsaurer Lösung giebt es eine blaue Substanz (oxäthylirtes Meldolablau). 4. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und bei der Oxydation in Gegenwart von primären Aminen giebt es Safranine. 5. Kocht man es mit Tannin, so erhält man oxäthylirtes Gallocyanin, das in siedendem Wasser wenig löslich ist, sich in Alkohol und Aceton mit blauer Farbe löst und mit Säuren rothe Lösungen giebt. Der Körper färbt rein und echt blau. 6. Beim Erhitzen mit Resorcin entsteht eine blaue Substanz. Lässt man Wärme längere Zeit einwirken, so erhält man eine braun-rothe Masse, welche sich in schwachem Alkohol blau mit röthlicher Nüance löst. 7. Bei der Reduction mit Zinkstaub unter Zusatz von *m*-Dimethylaminophenol in alkalischer Lösung bildet sich eine Lösung, die sich an der Luft sofort oxydirt und eine blaue, lösliche Substanz giebt, die tannirte Baumwolle sehr gut färbt. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 219.) *γ*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Das Eisenerzvorkommen und die ehemalige Eisenerzeugung bei Römerstadt in Mähren.

Von Josef Lowag.

Verf. glaubt, dass nicht Römer, sondern germanische Völkerschaften die Begründer des nordmährischen Eisenerzbergbaues seien. Reste uralter Tagebaue und Schlackenhalden finden sich unter dem Ackerboden. Noch Anfang des 19. Jahrhunderts bestand an einigen Stellen Luppenfrischerei. Productionsausweise existiren seit 1779. In Janowitz stellte sich 1797 der Centner Roheisen auf ca. M 7,20. In Folge zunehmenden Holzmangels gingen die Eisenwerke in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts ein. Es liegen dort noch unberechenbare Eisenerzmengen, bestehend aus Magnet- und Rotheisensteinen, die in unterdevonischem Chloritschiefer vorkommen. Die Erzzone ist 1 km breit und ca. 10 km lang, die Lager haben eine Mächtigkeit von 1—6 m, und der Eisengehalt schwankt zwischen 30 und 60 Proc. Die Eisensteinlager bestehen aus zusammenhängenden stockartigen Erzkörpern von langgestreckter, linsenförmiger Gestalt. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 131.) *u*

Das Briquettiren von Erzklein.

Das Briquettiren von Erzklein bringt den Vortheil, dass das feine Erzmehl etc. in grösserer Menge ebenso wie Stückerze dem Ofen zugeführt werden kann, wodurch die Ofenleistung steigt, andererseits die Unannehmlichkeiten vermieden werden (Verstopfungen, Flugstaubbildung), welche die Verhüttung von grösseren Mengen feiner Stoffe mit sich bringt. Die Chisholm, Boyd & White Co. in Chicago bringt eine neue Maschine auf den Markt, die sog. White Mineral-Presse, die auf verschiedenen Werken in Gebrauch stehen soll, und welche die Briquettirung in einfacher Weise vollzieht. Die Kosten für Arbeit, Reparaturen etc. bei längerem Betriebe sollen sich pro 1 t Briquettes auf M 2,50 stellen. Als Bindemittel ist nur Kalk zu brauchen. Das mit Kalk gemischte Erzklein gelangt unter 2 Quetschwalzen. Im Boden, auf dem die Walzen laufen, ist an einer Seite ein Ausschnitt, in den der Rand einer drehbaren Scheibe eintritt, dessen Mittelpunkt ausserhalb liegt. In dieser Scheibe sind 48 Löcher von der Grösse der Briquettes vorhanden, in welche die Walzen die Masse hineinpressen. Die Scheibe dreht sich, wenn die Walzen sich nicht auf derselben befinden, um ein Stück weiter. Die fertigen Briquettes werden auf der entgegengesetzten Seite der Scheibe ausgestossen und fallen auf ein Transportband. Die Maschine stellt 80 Briquettes (10 × 6,5 cm) in der Minute her. Die erforderliche Kraft incl. der Hülfsmaschinen für die Mischung beträgt 35 P.S. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 278.) *u*

Mittheilung über eine billige Goldgewinnung in Mexico.

Von Henry F. Collins.

Die Mittheilungen beziehen sich auf die Verarbeitung einer weichen, ziemlich armen Erzmasse in Chiapas (Mexico), welche zufällig mit verarbeitet wurde. Der Erzkörper bestand hauptsächlich aus fast reinem Wollastonit, in dem unregelmässig Quarz, Chalcedon, Kupfersilicat und -carbonat, Gold und viel Eisenhydroxyd vertheilt waren. Die Erzmasse hatte eine Ausdehnung von 9 × 12 m und enthielt im Mittel 6 g Gold in der Tonne. Durch Amalgamation wurden nur 30 Proc. des Goldgehaltes gewonnen, bei der Cyanidlaugerei wurde sehr viel Cyankalium verbraucht, und die Extraction stieg auch nicht über 50 Proc. Schliesslich zeigte sich, dass das Gold mit einem feinen Häutchen von Eisenoxyd überzogen war und so der Amalgamation widerstand. Trotz der schlechten Ausbeute wurde durch die niedrigen Kosten die Tonne Erz immer noch mit M 3,20 Nutzen verhüttet. Die einzelnen Kosten sind angegeben: die Grubenkosten betragen pro Tonne 82 Pf, die Hüttenkosten incl. Löhne, Material etc. 70 Pf, zusammen also M 1,52. Behandelt wurden 10 274 t, aus denen 21 kg Gold gewonnen wurden. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Richmond Meet.) *u*

Goldgewinnung in Japan.

Von Emil Bahlsen.

1897 producirte Japan 1063 kg Gold. Der wichtigste Goldproducent ist der Grubencomplex auf der Insel Sado. Die Gruben wurden 1542 und 1601 entdeckt. Das Material für die Goldgewinnung bilden gold- und silberhaltige Quarze mit wenig Blei und Kupfer. Die reichen Erze (M 50—200) werden durch den Washoe-Process, ärmere durch Pochwerksamalgamation, reichere durch Schmelzen verarbeitet. Im ersten Falle wird das Erz gebrochen, nass gepocht, der Sand in Mac Cone-Pfannen (450 kg) mit 65 kg Quecksilber, 1,5 kg Kupfersulfat und 3 kg Seesalz 6 Std. behandelt, das in Settlern abgetrennte Amalgam in gusseisernen horizontalen Retorten destillirt und das Gold in Graphittiegeln umgeschmolzen. Zur Pochwerksamalgamation kommen Erze mit M 25—50 Gold. Sie werden gepocht, die Pochtrübe gelangt über 5 stufenförmig angeordnete amalgamirte Kupferplatten in Duncan-Concentratoren und wird nochmals amalgamirt; die concentrirten Schliche gehen zur Pfannenamalgamation, die Abgänge in Klärsümpfe, später zur Laugerei. Die Rückstände vom Washoe-Process mit 0,0005 Proc. Gold, 0,0126 Proc. Silber, 0,14 Proc. Kupfer und die Pochwerksamalgamationsrückstände mit 0,0004 Proc. Gold, 0,0073 Proc. Silber und Spuren Kupfer werden nach dem Kiss-Process verarbeitet. Man trocknet die Erze im Stetefeldt-Ofen, röstet in Fortschaufelungsöfen mit 15 Proc. Seesalz $3^1/_2$ Std. lang, überlässt das Erz in Kühlhallen 12 Std. der Nachchlorirung und giebt das Erz in Laugebottiche, woselbst die Auslaugung der Chloride mit Calciumthiosulfatlauge stattfindet. Die Ausfällung geschieht mit Schwefelcalcium, der Niederschlag wird in Filterpressen abgepresst. Zum Schmelzwerk gehen Erze mit über M 200 Gold, Niederschläge vom Kiss-Process und kupferhaltiger Schwefelkies. Man schmilzt unter Zusatz von Dolomit und Koks im Wassermantelofen und röstet den Rohstein mit schwefelhaltigen Erzen. Bei Mangel an Kupferstein setzt man der Beschickung Blei zu und treibt das Reichblei ab. Der Kupferstein wird auf Schwarzkupfer verarbeitet, welches in einem Gebläseflammofen raffinirt wird. Ausser auf der Insel Sado kommt Gold in den Bergen der Insel Kyushu vor, wo sich Goldlagerstätten von bedeutender Ausdehnung befinden, die jedoch aus Mangel an Capital nicht zu regelmässiger Massenausbeutung gelangen. Das Muttergestein in den Goldfeldern von Yamagano ist Augit-Andalusit, das Gangmaterial Quarz und Kalkspath, die Metall führenden Mineralien sind gediegenes Gold, Silberglanz und Schwefelkies. Der Goldgehalt in erstklassigem Erz beträgt 175 g, in zweitklassigem 40 g pro Tonne. Gold findet sich noch in Hashidata (Niigata). Ein grosser Theil der Gesammt-Goldproduction kommt aus den Silbergruben Junai und Ikuno; auch auf der nördlichsten grossen Insel Hokkaido ist Seifengold gefunden worden. (Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 101, 113.) *u*

Einrichtungen zur Unschädlichmachung des Kohlenstaubes. Von Winkhaus. (Glückauf *1901.* **37**, 189.)

Die Steinkohlengruben von Blanzy. Von Delafond. (Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 116.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber Potentialbeeinflussung bei Oxydationsketten.

Von K. Schaum.

Bei Untersuchungen von Oxydationsketten, bei welchen das Oxydations- und das zugehörige Reductionsmittel nicht isomere Ionen bilden, setzte Verf. Natriumsulfit- und Kaliumsulfatlösungen einen Tropfen Benzylalkohol zu, um die Oxydation des Sulfites durch etwa hineindiffundirten Luftsauerstoff möglichst zu verzögern. Dadurch änderte die Sulfitlösung ihr Potential sehr stark beim Zusatz geringer Mengen einer Sulfatlösung, und es schien die Sulfit-Sulfat-Elektrode umkehrbar zu werden. Der Benzylalkohol schien die Reaction $\overline{SO_3} + \overline{O} \rightleftarrows \overline{SO_4} + 2(-)$ zu beschleunigen, und es erinnert seine Wirkungsweise an die von Ihle studirte Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von Hydroxyl-Ionen aus der Salpetersäure durch salpetrige Säure. Andere Stoffe, wie Mannit, scheinen einen Einfluss auf die Sulfit-Sulfat-Elektrode nicht zu haben. (Ztschr. Elektrochem. *1901.* **7**, 483.) *d*

Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen auf elektrochemischem Wege.

Von Cl. Immerwahr.

Verf. hat eine Reihe von Messungen der Potentiale, welche Schwermetalle in gesättigten Lösungen ihrer Salze, insbesondere der schwer löslichen zeigen, angestellt. Sie erstreckten sich auf Quecksilber, Kupfer, Blei, Cadmium und Zink und ergaben, dass den maximalen Ionenconcentrationen, wenn auch nicht streng, ein additives Schema in der Weise zu Grunde liegt, dass im Wesentlichen die Löslichkeit das Resultat einer Eigenschaft der beiden mit einander verbundenen Ionen ist, welche von ihrem Verbindungszustande nicht abhängt. Als diese Eigenschaft ergiebt sich die Elektroaffinität, deren Einfluss über die individuellen Einflüsse des Verbindungszustandes überwiegt. Eine Uebercompensation der Aenderung der Elektroaffinität durch eine solche der Atom-Affinität oder durch die Löslichkeit des undissociirten Antheils der Substanz scheint also zu den Ausnahmen zu gehören. (Ztschr. Elektrochem. *1901.* **7**, 477.) *d*

Ueber die Concentration bei den Elektroden in einer Lösung mit speciellem Bezug auf die Entstehung von Wasserstoff, der durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und schwefliger Säure frei gemacht wird.

Von H. J. S. Sand.

Die Untersuchungen wurden angestellt, um eine Formel zu finden, welche die Concentration bei den Elektroden in einer Lösung eines einzigen Salzes oder eines Gemenges ausdrückte. Es ergab sich:

$$c = c_0 - \frac{2in_a}{\sqrt{\pi f}}\sqrt{\frac{t}{k}} = c_0 - \frac{2i(1-n_c)}{\sqrt{\pi f}}\sqrt{\frac{t}{k}}$$

wo c die in Aequivalenten pro Volumeneinheit gemessene Concentration, c_0 die gleichförmige Anfangsconcentration, t die Zeit von Anfang des Versuches, n_a und n_c die constante und gleichförmige Dichtigkeit des Anions und Kations, *f* das Aequivalent, i die Stromdichte bedeuten. Da es zur Zeit unmöglich sein dürfte, die Concentration der Lösung in den Elektroden bei einem Gemisch theoretisch genau zu berechnen, so hat Verf. den Ausdruck der oberen und unteren Grenze gesucht, zwischen denen die wahre Concentration sich befinden muss, und daraus die Grenzen der Zeit bestimmt, welche verfliessen muss, bis die Concentration in den Elektroden einer sauren Kupfersulfatlösung Null wird, wenn das Kupfer allein niedergeschlagen wird. Die beobachtete Zeit blieb zwischen diesen Grenzen. Es muss also möglich sein, die Entstehung von Wasserstoff während der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung zu verhindern, wenn man die Flüssigkeit stark schüttelt, ein Ergebniss, welches Verf. durch den Versuch bestätigen konnte. (Elektrochem. Ztschr. *1901.* **7**, 256.) *d*

16. Photochemie. Photographie.

Eine Ursache des Verderbens photographischer Trockenplatten.

Von Wallace Goold Levison.

Das Verderben, d. h. das Schleiern der Trockenplatten kann nach dem Verf. verursacht werden durch aus unbekannter Quelle stammende X-Strahlen, durch Magnetismus, durch die Wirkung schädlicher Gase (z. B. Schwefelwasserstoff), welche durch die Plattenkästen diffundiren, durch die Ausbreitung von Organismen, wie Schimmelpilzen oder Bakterien, in der Gelatine als Nährmedium. Neuerdings hatte Verf. beobachtet, dass auch die Wirkung der Pappe, aus welcher die Plattenkästen bestehen, auf die Trockenplatten das Verderben dieser letzteren herbeiführen kann. Ein aus dem Deckel einer Plattenschachtel ausgeschnittener Stern von etwa 5 cm Durchmesser wurde mit der unteren Seite, die nicht mit Papier beklebt war, auf die Schichtseite einer frischen Trockenplatte gelegt und letztere in einer Schachtel der gleichen Art 8 Tage lang aufbewahrt. Beim Entwickeln der Platte erschien die Stelle, auf welcher der Stern gelegen hatte, schwarz auf leicht verschleiertem Grunde. Dieser Versuch scheint zu zeigen, dass der sogenannte Randschleier bei Trockenplatten von den Seitenwänden der Pappschachtel herrühren kann oder von dem Papier, welches zum Einwickeln der Platten benutzt wird. Diese Materialien können nicht durch das Glas der Platten hindurch wirken, wohl aber auf die Gelatineschicht an den Rändern der Platte, wo dieselbe ungeschützt ist. Die hier erwähnte schädliche Wirkung der Pappe erklärt auch, warum vielfach an den Stellen, an welchen die Carton- oder Pappstreifen, welche die einzelnen Platten von einander trennen, gelegen haben, Randschleier auftritt. Die Ursache der reducirenden Wirkung der Pappe ist möglicherweise in Becquerel-Strahlen, die von der Pappe ausgehen, zu suchen. Die verschiedenen Sorten des Materials verhalten sich aber jedenfalls ganz verschieden. Verf. empfiehlt den Plattenfabrikanten, die Trockenplatten in versiegelten Metallkästen zu liefern, in denen sie in Paraffinpapier eingewickelt liegen. Letzteres soll nach W. G. Russell die von Metall und anderen Stoffen ausgehende radioactive Wirkung abhalten. (Anthony's Phot. Bull. *1901.* **32**, 77.) *f*

Die Haltbarkeit getonter Bilder auf Bromsilbergelatinepapier.

Von C. Welborne Piper.

Unter den mit Urannitrat getonten Bromsilberbildern erwiesen sich diejenigen am haltbarsten, bei denen ein Tonbad zur Verwendung gekommen war, welches Rhodanammonium enthielt. Das letztere wirkt im Urantonbade dem rothen Schleier entgegen, den die nach dieser Methode behandelten Bromsilberdrucke häufig zeigen; da dasselbe fixirende Eigenschaften besitzt, löst es jedenfalls das bei der Urantonung entstehende unbeständige Ferrocyansilber und lässt das beständige Ferrocyanuran zurück. Um haltbare Bromsilberbilder zu erzeugen, sollte man daher dem Urantonbade stets Rhodanammonium zusetzen, obwohl dadurch der rothe Ton ein wenig schwächer wird. (Brit. Journ. Phot. *1901.* **48**, 20.) *f*

Photographie von Strahlen kürzester Wellenlänge.

Von Victor Schumann.

Nach der vom Verf. neuerdings ausgearbeiteten Methode lassen sich Aufnahmen dieses Spectralbezirks in viel kürzerer Zeit anfertigen als früher. Der Wasserstoffbezirk bei 100 $\mu\mu$ kann in wenigen Secunden die stärksten Linien liefern. Die Lichtdurchlässigkeit des Quarzes vermindert sich sichtbar mit der Wellenlänge; eine Quarzplatte von 0,5 mm Dicke absorbirt alles Licht jenseits 150 $\mu\mu$. Weisser Flussspath verhält sich ziemlich gleich, zeigt indessen bis 100 $\mu\mu$ eine viel grössere Lichtdurchlässigkeit als Quarz. Der zur Untersuchung dienende photographische Apparat wurde daher mit Flussspathlinse und Flussspathprisma ausgestattet. Der Wasserstoff besitzt in diesem Bezirke ein secundäres Linienspectrum. Die Darstellung der Metallspectren wird durch das gleichzeitige Auftreten der Linien dieses Spectrums sehr erschwert. (Phot. Rundsch. *1901.* **15**, 66.) *f*

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Umdrehungsanzeiger für Centrifugen.

Die Maschinenfabrik C. G. Haubold jun. in Chemnitz bringt einen zum Patent angemeldeten Umdrehungsanzeiger für Centrifugen in den Handel, welcher den Vorschriften der Berufsgenossenschaft für chemische Industrie betreffs Geschwindigkeitsmesser an Centrifugen in bester Weise entspricht und an allen Centrifugen-Antrieben ohne Schwierigkeit angebracht werden kann. Der Umdrehungsanzeiger besteht aus einer Spindel mit Gefäss, welche von dem rotirenden Maschinentheil in beliebiger Weise in Umdrehung versetzt wird. Das Gefäss ist theilweise mit Flüssigkeit gefüllt, auf welcher ein Schwimmer mit nach oben angeschlossener Stange aufgesetzt ist. Das genannte Gefäss ist von einem zweiten Gefäss in der Weise umschlossen, dass es sich frei und ungehindert drehen kann. Durch den Deckel des äusseren, an ein Stativ angeschlossenen Gefässes tritt die Stange des Schwimmers frei hindurch. Steht das innere Gefäss still, so hat der Spiegel der Flüssigkeit in demselben eine bestimmte Höhenlage, was gleichfalls für den Schwimmer, die Stange, sowie deren Ende gilt. Das Ende der Stange stösst gegen einen Zeiger, der um ein festes Gelenk drehbar ist, auf welche Weise die Höhenlage des Flüssigkeitsspiegels auf den Zeiger übertragen wird. Wird das Gefäss in Umdrehung versetzt, so steigt die Flüssigkeit an den Wandungen desselben in die Höhe, während sie in der Mitte sinkt. Der auf die Flüssigkeit aufgesetzte Schwimmer folgt dem Scheitel des Flüssigkeitsspiegels und überträgt das Steigen und Fallen desselben auf das Zeigerwerk, dessen Zeiger auf eine Scala einspielt. Die Wirkungen bezw. Messungen des Umdrehungsanzeigers sind in Folge seiner directen Kuppelung mit dem Antrieb absolut zuverlässig. (Nach einges. Original.) *c*

Neue Milchzuckermühlen etc.

Von der Maschinenfabrik Max Friedrich & Co., Plagwitz-Leipzig, wird eine Milchzuckermühle in den Handel gebracht, welche sich zur Vermahlung von Milchzucker für Handelszwecke bewährt. Die Mühle ist für continuirliche Ein- und Austragung eingerichtet und bewirkt durch ihre Anordnung, dass der Mahl- bezw. Zerkleinerungsprocess ohne Schwierigkeit vor sich geht, auch werden weitere Versuchsexperimente vermieden. — Die sich im Princip anschliessende Rollmühle derselben Firma findet auch auf anderen Gebieten der chemischen Industrie Verwendung. *c*

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