Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 6. April 1901. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 28.) No. 12. 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.

Der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff nach der Bestimmung durch Wasserstoff- und Heliumgas-Thermometer.

Von James Dewar.

Nimmt man die Durchschnittswerthe aus den Versuchen als die wahrscheinlichsten an, dann ist der Siedepunkt von Sauerstoff —182,5° und der des Wasserstoffs —252,5° oder 20,5° absolut. Die für den Siedepunkt des Sauerstoffs gefundene Temperatur stimmt mit den Mittelwerthen Wróblewski's, Olszewski's u. A. überein. Wenn der Siedepunkt des Sauerstoffs auf —182° erhöht wird, welches der höchste Werth ist, den er haben kann, dann muss eine gleiche Addition zu dem Werthe des Wasserstoffs erfolgen, was dann —252° oder 21° absolut ergiebt. (Chem. News *1901.* **83**, 109.) γ

Bemerkungen über das Funkenspectrum des Siliciums, wie es von Silicaten ausgeht.

Von W. N. Hartley.

Verf. giebt die normale Länge der 6 Linien in der für das Silicium charakteristischen Gruppe an, wie sie gesehen werden, wenn eine 1-proc. Lösung und Graphitelektroden verwendet werden, und von zwei einzelnen Linien, welche weniger brechbar sind. Mit ihnen sind die aus anderen verdünnteren Lösungen photographirten Linien verglichen. Die Natriumlinie λ 3301 erscheint als eine lange Linie bei der 1-proc. Lösung und wird kürzer, wenn die Substanzmenge kleiner wird.

Siliciumlinien. A. Stärke der Lösung oder Procente Silicium. B. Länge der Linien in Hundertstel Zoll.

Beschreibung der Linien	Wellenlänge (Rowland's Einheit)	A, 1,0 B	A, 0,1 B	A, 0,01 B	A, 0 001 B
Zweitstärkste Linie der Gruppe . . .	2506,8	20	10	10,0	9
Eine schwächere Linie	2514 0	20	12	10,0	8
Stärkste und längste Linie	2515,9	20	15	10,0	10
Die schwächsten Linien der Gruppe . .	2518,9	20	9	7,5	7
	2523,9	20	10	7,5	7
	2528,6	20	10	7,5	7
Eine einzelne schwache und dünne Linie .	2631,8	17	6	2,0	mit bloss. Auge sichtbar
Sehr starke Linie	2881,5	22	14	10,0	9

(Chem. News *1901.* **83**, 133.) γ

Chemische Wirkung des Lichtes.

Von G. Ciamician und P. Silber.

Schon seit 15 Jahren hatten die Verf. bemerkt, dass, wenn eine alkoholische Lösung von Chinon dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, sich das Chinon in Hydrochinon und Alkohol in Aldehyd verwandelt nach der Gleichung: $C_6H_4O_2 + C_2H_6O = C_6H_4(OH)_2 + C_2H_4O$. Die Verf. haben nun diese Untersuchungen auf andere Substanzen erweitert, welche in gläsernen, vor dem Gebläse zugeschmolzenen Röhren oder Fläschchen dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden. Chinon und Isopropylalkohol gaben Hydrochinon und gewöhnliches Aceton. Tertiärer Butylalkohol wurde gleichfalls oxydirt, indem sich Chinon zu Hydrochinon und Chinhydron reducirte; die Oxydationsproducte des Alkohols wurden nicht festgestellt. Bei Versuchen mit Glycerin, Erythrit und Mannit verwandelte sich das in der wässerigen Lösung des mehrwerthigen Alkohols suspendirte Chinon unter Bräunung zum grössten Theil in Chinhydron, und es bildete sich Glycerose bezw. Erythrose und *d*-Mannose nach den Gleichungen:

$$2C_6H_4O_2 + C_3H_8O_3 = C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + C_3H_6O_3$$
$$2C_6H_4O_2 + C_4H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + C_4H_8O_4$$
$$\text{γ-Erythrose}$$
$$2C_6H_4O_2 + C_6H_{14}O_6 = C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + C_6H_{12}O_6$$
$$\text{d-Mannose}$$

Die entsprechenden Osazone wurden auch dargestellt. Diese Dehydrogenisationen, welche Chinon unter der Wirkung des Lichtes vollzieht, sind im Ganzen ähnlich denen, welche E. Fischer durch Brom in alkalischer Lösung oder durch andere Oxydationsmittel ausführte. Es entstehen ebenfalls zuckerartige Substanzen. Chinon liessen die Verf. auch auf Traubenzuckerlösung einwirken, um festzustellen, ob diese Substanz einer weiteren Dehydrogenisation fähig ist. Es wurde in der That eine als Glykoson $C_6H_{10}O_6$ erkannte Substanz erhalten, welche schon in der Kälte mit Phenylhydrazinacetat das bei 204—205° schmelzende Phenylglykosazon gab. Auch wurde die Wirkung des Hydrochinons auf Aldehyd bezw. Glykose (in wässeriger Lösung) untersucht, um zu erkennen, ob die umgekehrte Reaction sich vollzieht und sich ein Gleichgewicht zwischen den 4 Substanzen einstellt. Obgleich aber die Röhre den ganzen Sommer der Sonne ausgesetzt wurde, war doch keine Reaction bemerkbar. In einer weiteren Versuchsreihe wurden andere, die Carbonylgruppe enthaltende Substanzen auf Alkohol einwirken gelassen. Unter Umwandlung des Alkohols in Aldehyd gaben Benzo- und Acetophenon die entsprechenden Pinakone; Benzaldehyd, Anisaldehyd, Benzoin, Vanillin gaben Hydrobenzoin bezw. Hydroanisoin und Dehydrovanillin von der Formel:

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)(COH).C_6H_2(OH)(OCH_3)(COH).$$

(Rend. della R. Accad. dei Lincei *1901.* **101**, 97.) ξ

Eine neue Methode zur Moleculargewichtsbestimmung des Ozons. Von A. Ladenburg. Hierüber ist schon in der „Chemiker-Zeitung"[1]) referirt worden. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 631.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Alkalien auf Arsenpentasulfid.

Von R. F. Weinland und P. Lehmann.

1. In Uebereinstimmung mit den Angaben Mc Cay's[2]) ergeben die Versuche der Verf., dass sich beim Lösen von Arsenpentasulfid in Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak und Baryumhydroxyd nicht, wie Berzelius angab, Sulfarsenat und Arsenat, sondern Sulfarsenat und Sulfoxyarsenate bilden. Von Sulfoxyarsenaten sind Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat nachgewiesen, und zwar in allen Fällen. 2. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und Schwefel (2 Atome) entstehen dieselben Salze, besonders Disulfoxyarsenat, welches sich auf diese Weise leicht darstellen lässt. 3. Die in der Literatur verbreitete Angabe, dass Säuren aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in Laugen wieder alles Arsen als Pentasulfid fällen, trifft nicht zu, da die bei der Lösung des Sulfids ebenfalls entstehenden Sulfoxyarsenate von Säuren in der Kälte nur theilweise, beim Kochen aber unter Bildung von arseniger Säure zersetzt werden, welche gelöst bleibt. 4. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsentrisulfid bilden sich unter Abscheidung von Arsen Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat. Die umgekehrte Reaction — Einwirkung von Natriumsulfid auf arsenige Säure — führt, wie Preis fand, ebenfalls unter Arsenabscheidung zur Bildung von Sulfoxyarsenaten. Wendet man alkoholische Natronlauge an, so findet keine oder nur eine geringe Arsenabscheidung statt, und der nöthige Sauerstoff wird der Luft entnommen. Die entstandenen Salze sind aber andere, nämlich Disulfoxyarsenat, Monosulfoxyarsenat und Arsenat. Sulfarsenat wurde nicht beobachtet. 5. Ein vorzügliches Reagens auf Sulfarsenat ist Brechweinsteinlösung, welche mit Kaliumnatriumtartratlösung versetzt ist; sie wirkt unter Bildung eines Antimonsulfids der Formel Sb_2S_4 nach der Gleichung: $AsS_4Na_3 + Sb_2O_3 = AsO_3Na_3 + Sb_2S_4$. (Zeitschr. anorg. Chem. *1901.* **26**, 322.) δ

Ueber Perborate.

Von S. Tanatar.

Dass die Perborsäure eine einbasische Säure von der Zusammensetzung HBO_3 ist, wie E. J. Constam und J. Cora Bennett constatirt haben,[3]) ist auch die Auffassung des Autors. Er hat dieselbe thermochemisch begründet und gezeigt, dass man in Perboraten gewöhnliche Salze hat und nicht Verbindungen der Hyperoxyde, wie man es in ähnlichen Fällen anzunehmen geneigt war. Dagegen ist Verf. der Meinung, dass der elektrische Strom (Elektrolyse) die Perborate zersetzt, und dass daher nur geringe Mengen der Perborate bei der Elektrolyse concentrirter Lösungen der Orthoborate entstehen. Ferner können nach dem Versuch des Verf. Perborate durch Wasser bei Weitem nicht vollständig zersetzt werden. Zur Aussage Constam's und Bennett's, dass die Perborate durch Einwirkung oxydirender Agentien auf die borsauren Salze gebildet werden, bemerkt Verf., dass unterchlorige Säure Perborate zersetzt und daher mit Boraten keine Perborate giebt. (Zeitschr. anorg. Chem. *1901.* **26**, 345.) δ

[1]) Chem.-Ztg. *1901.* **25**, 308. [2]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 318.
[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 9.

3. Organische Chemie.

Zur Kenntniss des Formaldehyds.

Von C. Harries.

Wie Kekule 1892 gezeigt hat, wird beim Erhitzen von festem Paraformaldehyd durch Condensation des gasförmigen Destillates mit fester Kohlensäure und Aether ein flüssiger monomolecularer Formaldehyd erhalten. Sehr leicht kann man denselben bereiten, wenn man statt des genannten Kühlgemisches flüssige Luft verwendet. Verf. beschreibt diese Darstellung, die sich zum Vorlesungsversuch eignet, näher. — Verf. versuchte, die Dämpfe des Paraformaldehyds vollständig wasserfrei zu erhalten, indem er sie über Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd leitete. Im ersteren Falle wird das Formaldehydgas theilweise absorbirt, theilweise polymerisirt. In die Vorlage gelangt nur wenig von einem Product, welches sich bald polymerisirt und dann, von dem ursprünglich angewandten Paraformaldehyd sich unterscheidend, die Eigenschaft zeigt, dass beim Erhitzen im Reagensglase die Dämpfe stark detoniren. Dieselbe Eigenthümlichkeit, wenn auch weniger intensiv, besitzt ein mehrere Jahre aufbewahrtes Präparat von Paraformaldehyd. — Beim Ueberleiten von Formaldehyddämpfen über Phosphorpentoxyd entsteht Kohle, vielleicht nach der Gleichung: $CH_2O + P_2O_5 = C + 2\,HPO_3$. Man kann also weder nach der einen, noch nach der anderen Methode die Formaldehyddämpfe trocknen. Den Schmelzpunkt des festen monomolecularen Formaldehyds bestimmte Verf. zu ca. —92°. Dieser Körper mischt sich mit abgekühltem absoluten Aether in jedem Verhältniss. Vermengt man eine solche Lösung von gleichen Theilen Aether und Formaldehyd (1 Mol.) mit Acetessigester (1 Mol.) bei —50°, so entsteht eine ölige Verbindung, vielleicht nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + CH_2O = CH_3CO.CH(CH_2.OH).COOC_2H_5.$$

Dieser Formaldehydacetessigester ist in Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, besitzt überhaupt von dem Acetessigester sehr verschiedene Eigenschaften. Beim Erhitzen spaltet er Formaldehyd und Wasser ab und geht in hochsiedende Verbindungen über, die noch weiter untersucht werden sollen. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 635.) *β*

Ueber die Darstellung von Acrylsäuremethylester.

Von Otto Röhm.

Als Ausgangsmaterial benutzte Verf. Allylalkohol I von Kahlbaum, welcher nach der Vorschrift von Biilmann[4]) in Dibrompropylalkohol übergeführt wurde. Das Dibromid wurde wiederum nach Biilmann[5]) oxydirt, wobei Dibrompropionsäure resultirte, die, nach Caspary und Tollens[6]) esterificirt, Dibrompropionsäuremethylester ergab. Zur Elimination des Broms verfuhr Verf. nun in folgender Weise: 200 g in Stückchen geschnittenes Zinkblech wurden in einem 2 l-Kolben mit 200 g Methylalkohol übergossen und durch einen Tropftrichter unter gleichzeitiger Anwendung eines schräg aufsteigenden Kühlers allmälich 550 g Dibrompropionsäureester zufliessen gelassen. Zu Beginn darf nur wenig Ester zugegeben werden, worauf nach kurzer Zeit der Alkohol in's Kochen geräth; dann kann man in fortlaufendem dünnen Strahl den Ester einfliessen lassen, wobei der Verlauf der Reaction leicht zu reguliren ist. Nachdem die ganze Menge des Esters zugegeben ist, hört das Gemisch bald auf zu sieden. Nach dem Erkalten wird vom ungelösten Zink abgegossen, die Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Gewichtes 15-proc. Kochsalzlösung versetzt und so lange über freiem Feuer abdestillirt, bis eine Probe des Uebergegangenen sich mit conc. Kochsalzlösung klar mischt. Die weitere Isolirung des Esters geschah genau nach Caspary und Tollens. Die Ausbeute an Acrylsäuremethylester betrug 150 g, d. s. 77 Proc. der Theorie. (D.chem.Ges.Ber. *1901.* **34**, 573.) *β*

Einwirkung von Salpetersäure auf Jodol.

Von H. Cousin.

Wenn man Salpetersäure zu einer ätherischen Lösung des Jodols oder Tetrajodpyrrols, C_4J_4NH, giebt, färbt sich die Flüssigkeit gelb, und Verf. konnte aus ihr mehrere Nitrokörper isoliren. Zunächst erhielt er ein Krystallgemisch zweier Körper: 1. Der grösste Theil der Krystalle bestand aus kleinen goldgelben Nadeln (*α*-Derivat). 2. Gleichzeitig hatten sich ziemlich voluminöse braun-gelbe Prismen abgesetzt (*β*-Derivat). Die Krystalle liessen sich mit absolutem Alkohol trennen: das *α*-Derivat ist in der Kälte darin löslich. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen Nadeln, die zu sphärischen Massen gruppirt sind. Es löst sich äusserst wenig in Wasser und setzt sich aus kochenden wässerigen Lösungen in dünnen Nadeln ab. Bei 185 bis 187° zersetzt sich die Verbindung plötzlich, ohne flüssig zu werden. Die Analyse hat zur Zusammensetzung eines Trijodmononitropyrrols geführt: $C_4J_3NO_2NH$. Dieses Monojodpyrrol besitzt saure Eigenschaften und verbindet sich mit Alkalien zu orangerothen Salzen. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze unter Explosion. Durch Hinzufügen von weniger mit Essigsäure verdünnter rauchender Salpetersäure entsteht neben dem vorher erhaltenen *α*- und *β*-Monoderivat ein Dinitroderivat. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt nur langsam auf eine ätherische Pyrrollösung ein, und es entstehen nur der *α*- und *β*-Körper, welch' letzteren Verf. erst später untersuchen wird. Das Dijoddinitropyrrol, $C_4J_2(NO_2)_2NH$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, löslich in siedendem Wasser, aus welchem es sich in feinen Nadeln absetzt, auch sehr löslich in Alkohol, weniger löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Verbindung schmilzt gegen 190—192° zu einer braunen Flüssigkeit unter gleichzeitiger Zersetzung. Sie besitzt saure Eigenschaften und bildet mit Alkalien orangerothe Salze. (Journ.Pharm.Chim.*1901.*6.Sér.**13**,269.) *γ*

[4]) Journ. prakt. Chem. *1900.* **61**, 216. [5]) Lieb. Ann. Chem. *1872.* **167**, 247. [6]) Journ. prakt. Chem. *1900.* **61**, 220.

Ueber Rhodeose.

Von Votoček.

Weitere Versuche über diese neue Methylpentose aus Convolvulin bestätigten, dass sie am leichtesten aus dem Methylphenylhydrazon rein gewonnen werden kann, und zwar nicht mittels Formaldehyds, sondern mittels Benzaldehyds, obwohl diese Spaltung keineswegs quantitativ verläuft, was zu mehrmals wiederholter Behandlung des Syrups mit Benzaldehyd nöthigt. Ein Theil des gewonnenen Zuckersyrups, in eine dünne Schicht verrieben, ergab nach 14 Tagen Sterne mikroskopischer Nadeln, die den gesammten Syrup binnen 15 Min. zur Krystallisation brachten. Mit etwas Alkohol von 96 Proc. verrührt, auf Thon abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die reine Rhodeose kleine, farblose, süss schmeckende, wasserfreie Nadeln der Formel $C_6H_{12}O_5$, die in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind. Die Rotation beträgt 3 Min. nach dem Lösen etwa $\alpha_D^{20} = +86{,}48°$ und nach 24 Std. (constant) $\alpha_D^{20} = +75{,}2°$. Die Rhodeose liefert alle Farbenreactionen der Pentosen, giebt beim Kochen mit Alkalien eine gelbe, nach gedämpftem Leinen riechende Lösung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung (fast genau so stark wie wasserfreie Rhamnose) und giebt mit Salzsäure destillirt viel *δ*-Methylfurol. Das Methylphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4.N{-}N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$, entsteht am besten beim Zusammenbringen von freier Base und Rhodeose in alkoholischer Lösung: farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 181°, leicht löslich in siedendem Alkohol und auch in siedendem Wasser löslich. — Aethylphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4.N{-}N{<}^{C_2H_5}_{C_6H_5}$, sehr schöne, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 193°, löslich in siedendem Alkohol von 96 Proc., wenig löslich in Weingeist. — *p*-Bromphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4.N{-}N{<}^{H}_{C_6H_4Br}$, gelbliche, seidenglänzende, mikroskopische Krystalle vom Schmp. 184° leicht löslich in heissem Alkohol. — Benzylphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4.N{-}N{<}^{C_6H_5}_{CH_2.C_6H_5}$, weisse Nadeln vom Schmp. 179°, löslich in heissem Alkohol. — Die viel geringere Rotation der rohen Rhodeose (etwa +36°) gegenüber jener der reinen (+75,2°) bedarf noch näherer Erforschung; vielleicht ist im Rohproducte noch eine zweite, niedrig drehende Methylpentose vorhanden, worauf einige Versuche hindeuten. (Böhm. Zeitschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 297.) *λ*

Darstellung und Eigenschaften des Diastase-Achrodextrins III.

Von E. Prior und D. Wiegmann.

Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung von Prior über ein von ihm isolirtes drittes Achrodextrin berichtet derselbe über weitere Arbeiten über diesen Gegenstand. Als Ausgangsmaterial diente das durch Einwirkung von Luftmalz auf beste Kartoffelstärke nach Lintner und Düll bei 70° C. erhaltene Reactionsgemisch, das zur Beseitigung von grösseren Mengen Maltose mit Reinculturen von Hefe Saaz vergähren gelassen wurde. Aus den vergohrenen und eingeengten Flüssigkeiten wurden durch Auskochen mit Alkoholwassermischungen von bestimmtem Gehalt in verschiedenen Concentrationen nach H. Ost[7]) die einzelnen Präparate dargestellt. Zur Prüfung der Identität wurde ihr Verhalten zum essigsauren Phenylhydrazin, das Reductionsvermögen, sowie die Drehung festgestellt. Ausser Achrodextrin III wurde auch reines Erythrodextrin, sowie Achrodextrin II mit den von Lintner und Düll beschriebenen Eigenschaften erhalten. Das Achrodextrin III ist ein amorphes, weisses Pulver, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Alkohol von 90 Proc. fast unlöslich. Das spec. Drehungsvermögen ist 171,1, das Reductionsvermögen = 42,5 (Maltose = 100). Das Molecular-gewicht beträgt 642; als Formel stellen die Verf. auf: $2\,C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$. In Hefewasser vergährt es vollständig durch Hefe Logos, weniger leicht und unvollständig durch die Hefen Saaz und Frohberg, gar nicht durch Saccharomyces apiculatus. Gewöhnliche Betriebshefe, sowie Hefe Frohberg und Logos enthalten kein Enzym, welches das Achrodextrin III zu Zucker zu hydrolysiren vermag. Das Achrodextrin ist hiermit, entgegen der früheren Angabe Prior's, direct vergährbar. Die Ueberführung dieses Dextrins in Glykose gelingt nicht nach der Methode von Clerget und Meissl, dagegen glatt nach Sachsse. Nach der Ansicht der Verf. ist die gährungsphysiologische Methode der Prüfung gährfähiger Substanzen mit Hefen von verschiedenem Typus das beste Kriterium für die Einheitlichkeit und soll daher niemals unterlassen werden. Die Versuche lehren ferner, dass man durch Anwendung der Gährmethode mit Hefe von verschiedenem Typus bei den Producten der Stärkehydrolyse in der Lage ist, je nachdem man die höheren oder niederen Abbauproducte studiren will, diese durch die Gährung in der Hauptsache von einander zu trennen. (Bayer.Brauerjourn.*1901.* **10**, 206.) *ρ*

[7]) Chem.-Ztg. *1895.* **19**, 1501.

Neue Darstellungsweise substituirter Imidazole.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Franz Kunckell.

Wie Verf. gefunden hat, entstehen Imidazole sehr leicht durch Einwirkung von Amidinen (die sich von den Säureamiden ableiten) auf Halogenketone. Es spaltet sich bei dieser Reaction 1 Mol. Wasser ab, so dass die Imidazolbildung nach folgendem Schema verläuft:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH\\NHH\end{cases} + \begin{matrix}O\\C.C_6H_5\\CHH\\Br\end{matrix} = C_6H_5.C\begin{cases}N-C.C_6H_5\\NH.CH\end{cases} + H_2O + HBr.$$

Die entstehende Halogenwasserstoffsäure verbindet sich mit 1 Mol. Amidin zu einem Salz. So hat Verf. folgende substituirte Imidazole dargestellt: Das μ-α-Diphenylimidazol durch Erhitzen von Benzamidin mit Bromacetophenon, μ-Phenyl-α-p-tolylimidazol durch Erhitzen von p-Tolacylchlorid (p-Chlormethyltolylketon) mit Benzamidin, ferner in analoger Weise das μ-α-Diphenyl-β-methylimidazol und das μ-p-Tolyl-α-phenylimidazol. Bei der Einwirkung von α-Bromisobutyrophenon (d. h. von Ketonen, die kein Wasserstoffatom an das Kohlenstoffatom gebunden enthielten, an welches das Halogenatom gelagert war) auf Benzamidin erhielt Verf. dagegen nur das betreffende substituirte Amidin. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 637.) β

Ueber einige Derivate des Helicins.

Von Emil Fischer.

Helicincyanhydrin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CN\\O.C_6H_{11}O_5\end{matrix}$, wurde erhalten, indem Helicin in warmem Wasser gelöst und nach raschem Abkühlen reine Blausäure zugefügt wurde. Das Cyanhydrin krystallisirt in schönen, scheinbar quadratischen Tafeln, welche gegen 176° (corr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol oder Wasser. Beim Kochen der Lösung erleidet sie ziemlich schnell Zersetzung in Blausäure und Helicin. — Durch Condensation des Helicins mit Benzylcyanid entsteht α-Phenyl-o-glykocumarsäurenitril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C<\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\\O.C_6H_{11}O_5\end{matrix}$, welches, aus heissem Weingeist umkrystallisirt, in feinen verfilzten Nadeln ausfällt; Schmp. 175—176 (corr.). Die Substanz löst sich in etwa 90 Th. kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nädelchen; in heissem Alkohol und Aceton ist sie leicht löslich, in Chloroform und Ligroin sehr schwer. — Die Versuche, durch Aufhebung der doppelten Bindung Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu erzeugen, sind bisher gescheitert. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 629.) β

Darstellung von asymmetrischen secundären Benzylhydrazinen aus Benzaldazinen. Von Th. Curtius und H. Franzen. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 552.)

Ueber das Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds. Von Eug. Bamberger und Otto Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 574.)

Eine neue Synthese von Methylheptenon. Von W. Ipatiew. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ [8]) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 594.)

Ueber pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen. Von W. Ipatiew. Auch hierüber ist schon in der „Chemiker-Zeitung“ [9]) Mittheilung erfolgt. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 596.)

Zur Kenntniss des Cytisins. Von Martin Freund und Adolf Friedmann. Ist gleichfalls bereits mitgetheilt [10]). (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 605.)

4. Analytische Chemie.

Ueber die quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen.

Von W. Herz und K. Drucker.

Die Ausfällung des Magnesiums kann mittels Dimethylamins in derselben Weise vorgenommen werden, wie es beim Zink von W. Herz beschrieben worden ist. [11]) Zu einer wässerigen Lösung von 1,270 g $MgSO_4 + 7H_2O$ und 0,2179 g K_2SO_4 wird wässerige Dimethylaminlösung in der Kälte gesetzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden und mehrfachem Decantiren wird der Niederschlag abfiltrirt, mit dimethylaminhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, sammt dem Filter verascht und über dem Teclubrenner geglüht. Die Reaction verläuft im Sinne von links nach rechts der Gleichung

$$MgSO_4 + 2NH_2(CH_3)_2OH = Mg(OH)_2 + [NH_2(CH_3)_2]_2SO_4$$

quantitativ zu Ende. Auch verläuft die Reaction mit freiem Guanidin im Sinne von links nach rechts der Gleichung

$$MgSO_4 + CNH(NH_3OH)_2 = Mg(OH)_2 + CNH(NH_2)_2H_2SO_4$$

quantitativ zu Ende, mit Guanidincarbonat entsteht dagegen ein Gleichgewichtszustand. Es erscheint zweifellos, dass sich diese Methode der Magnesiumanalyse auch mit Vortheil bei der Analyse von Silicaten verwenden lassen wird, bei denen sich bis jetzt die Bestimmung der Alkalimetalle gerade wegen der Trennung vom Magnesium recht umständlich gestaltet. (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **26**, 347.) δ

[8]) Chem.-Ztg. *1901.* 25, 152.
[9]) Chem.-Ztg. *1901.* 25, 152, 240.
[10]) Chem.-Ztg. *1901.* 25, 151.
[11]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* 25, 32.

Bestimmung des im natürlichen Wasser enthaltenen Calciums und Magnesiums.

Von L. Winkler.

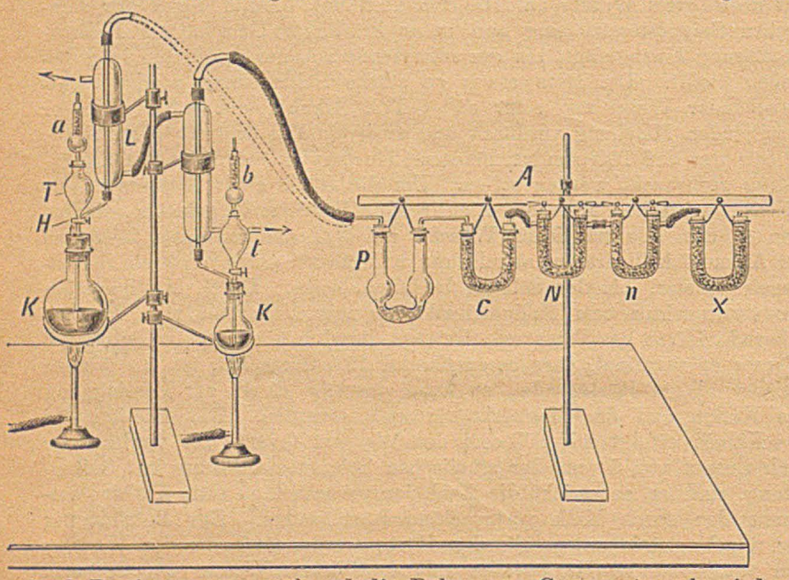
Wird Calcium- und Magnesiumsalze enthaltendes Wasser bei Gegenwart von Seignettesalz und Kaliumhydroxyd mit Kaliumoleatlösung versetzt, so verwandelt sich nur das Calciumsalz in das ölsaure Salz; arbeitet man jedoch bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak, so werden ausser dem Calcium- auch die Magnesiumsalze in die Oleate übergeführt. Man kann daher titrimetrisch sowohl Calcium als Magnesium im Wasser bestimmen. Erforderlich sind folgende Lösungen: 1. Eine Kaliumhydroxyd-Seignettesalzlösung, welche auf 500 ccm 6 g reines Kaliumhydroxyd und 100 g Seignettesalz enthält. 2. Eine Ammoniak-Chlorammoniumlösung, welche man durch Lösen von 10 g Salmiak in Wasser, Zusatz von 100 ccm 10-proc. Ammoniak und Auffüllen auf 500 ccm erhält. 3. Eine Chlorbaryumlösung von 100° Härte, welche in 1 l 4,363 g reines Chlorbaryum enthält. 4. Eine alkoholische Kaliumoleatlösung, von welcher 1 ccm einer Kalkmenge von 1 Härtegrad entspricht. Zur Herstellung schüttelt man 15 ccm reinste Handelsölsäure mit 600 ccm 90—95-proc. Alkohol und 400 ccm Wasser, löst in der trüben Flüssigkeit 4 g reines Kaliumhydroxyd und filtrirt die Lösung nach 2—3 Tagen. Zur Einstellung der Kaliumoleatlösung werden 10 ccm der Chlorbaryumlösung in einer 200 ccm-Stöpselflasche mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt, hierauf 5 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung und unter kräftigem Umschütteln Kaliumoleatlösung hinzugefügt, bis der auftretende Schaum 5 Minuten lang bestehen bleibt. Die stets etwas zu starke Seifenlösung wird in entsprechender Weise mit einer aus 6 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser bestehenden Mischung verdünnt und noch ein Mal controlirt, wobei für 10 ccm der auf 100 ccm verdünnten Chlorbaryumlösung 10 ccm Seifenlösung verbraucht werden sollen. Um die Härte eines Wassers zu ermitteln, wird zunächst ein orientirender Vorversuch gemacht, indem man 10 ccm des fraglichen Wassers auf 100 ccm verdünnt, 2—3 ccm der Ammoniak-Chlorammoniumlösung und hierauf unter Schütteln Seifenlösung zusetzt, bis der Schaum bestehen bleibt. Durch Multiplication der verbrauchten ccm Kaliumoleatlösung mit 10 erhält man die annähernde Härte des Wassers. Beträgt dieselbe über 10°, so wird das Wasser so verdünnt, dass es annähernd 10° Härte hat, ist das Wasser weicher als 10 Härtegrade, so kann dasselbe direct zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia verwendet werden. Die Bestimmung des Kalkes erfolgt mit 100 ccm des Wassers (event. des verdünnten) nach Zusatz von 5 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung mit Seifenlösung, und es entspricht die Zahl der verbrauchten ccm Kaliumoleatlösung den durch Kalk verursachten Härtegraden. Zur Bestimmung der der Magnesia entsprechenden Härte werden 100 ccm des Wassers von annähernd 10 Härtegraden mit destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt, mit 5 ccm der Ammoniak-Chlorammoniumlösung versetzt und mit der Seifenlösung titrirt, bis der Schaum 5 Min. lang anhält. Da Magnesiumsalze nur langsam mit dem Kaliumoleat reagiren, so muss man vorsichtig titriren, da anderenfalls zu wenig Magnesia gefunden wird. Subtrahirt man von den verbrauchten ccm Seifenlösung die für die Kalkbestimmung erforderliche Menge, so ergiebt sich das der Magnesia entsprechende Volumen der Kaliumoleatlösung; aus diesem ergiebt sich die durch Magnesia verursachte Härte durch Multiplication mit 0,75. Die in verschiedenen Wässern, darunter auch Mineralwässern, nach obigem Verfahren und gewichtsanalytisch für Kalk und Magnesia bestimmten Härtegrade zeigen gute Uebereinstimmung. Bei stark kohlensäurehaltigen Mineralwässern empfiehlt es sich jedoch, die Kohlensäure zu entfernen, indem man das Wasser mit einigen Tropfen Methylorange versetzt, mit Salzsäure neutralisirt, zum Kochen erhitzt und hierauf entsprechend verdünnt. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 82.) *st*

Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Wasser.

Von J. König.

Da die Bestimmung des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs durch Titration mit Kaliumpermanganat bei Schmutzwässern in Folge der erforderlichen starken Verdünnung des Wassers zu ungenaue Resultate liefert, da ausserdem häufig in solchen Wässern vorkommende Schwefelverbindungen ebenfalls reducirend auf Permanganat wirken, so bestimmt Verf. den organischen Kohlenstoff selbst im Wasser, indem letzterer mittels Kaliumpermanganates bezw. Chromsäure in Kohlensäure übergeführt wird, ähnlich wie es Degener für die Ermittelung des organischen Kohlenstoffs in Abwässern aus Zuckerfabriken vorgeschlagen hat. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: 250—500 ccm Wasser werden, falls dasselbe trüb ist, durch einen mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel von 100 ccm Inhalt filtrirt, und der Filterrückstand wird ausgewaschen. Nachdem man das Filtrat in den Rundkolben *K* (siehe Figur) gebracht hat, setzt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure zu, verschliesst den Kolben mit dem doppelt durchbohrten Stopfen, durch

dessen eine Bohrung das mit Natronkalkrohr *a* versehene Trichterrohr *T* fast bis auf den Boden des Kolbens reicht, während das in die zweite Bohrung eingesetzte Glasrohr mit dem Kühler *L* unter Ausschaltung des Absorptionsapparates verbunden wird. Zur Entfernung der im Wasser vorhandenen Kohlensäure erhitzt man dasselbe unter fortwährender Kühlung $^1/_2$ Std. lang zum Kochen, fügt hierauf 3 g Kaliumpermanganat, 10 ccm einer 20-proc. Mercurisulfatlösung und 40 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, verbindet wieder mit dem Kühler und schaltet jetzt den Absorptionsapparat *A* ein, welcher aus der bis zum unteren Ende der grossen Kugel mit conc. Schwefelsäure beschickten Peligot'schen Röhre *P*, dem Chlorcalciumrohr *C*, den eigentlichen mit Natronkalk beschickten Absorptionsröhren *N* und *n* und dem Rohr *x*, welches zur Hälfte mit Natronkalk und zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist, besteht. Der Kolben wird mit kleiner Flamme erwärmt, so dass die Kohlensäure-Entwickelung nur langsam vor sich geht. Hört nach einigem Kochen der Flüssigkeit die Gasentwickelung auf, so verbindet man den Apparat, während die Flamme einen Augenblick unter dem Kolben entfernt wird, mit einem Aspirator, öffnet Hahn *H* des Trichterrohres und leitet, um den Rest der Kohlensäure in die Natronkalkröhren überzuführen, unter gelindem Sieden des Kolbeninhaltes und unter guter Kühlung ca. $^1/_2$ Std. lang einen schwachen Luftstrom durch den Apparat; alsdann werden die Röhren *N* und *n* weggenommen und nach etwa $^1/_2$ Std. gewogen. Das zweite Natronkalkrohr *n* zeigt gewöhnlich kaum eine Gewichtszunahme. Beobachtet man eine solche von einigen mg, so muss der Natronkalk im Rohre erneuert werden. Die Schwefelsäure im Peligot'schen Rohre erneuert man zweckmässig nach



2—3 Bestimmungen, während die Röhren *a*, *C*, *x* erst nach wiederholtem Gebrauche neu gefüllt werden müssen. Enthält ein Wasser flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen, welche nicht mit den Wasserdämpfen verdichtet werden sollten, so muss der organische Kohlenstoff mit der im Wasser fertig gebildeten Kohlensäure zusammen bestimmt und letztere in der gleichen Menge Wasser mittels Chlorcalciums und Kalkwassers ermittelt werden. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergiebt sich der organische Kohlenstoff durch Multiplication mit 0,2728. Zur Ermittelung des organischen Kohlenstoffs in den Schwebestoffen des angewendeten Wassers giebt man den Filterrückstand im Gooch-Tiegel sammt Asbest in das Kölbchen *k*, setzt 10 ccm der 20-proc. Mercurisulfatlösung, 5 g Chromsäure zu und verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und dem Absorptionsapparat. Jetzt lässt man durch das Trichterrohr *t* langsam 50 ccm conc. Schwefelsäure in den Kolben *k* fliessen, erwärmt letzteren ganz allmälich und verfährt in oben beschriebener Weise. Sollten die Schwebestoffe Carbonate enthalten, so wäre vor der Oxydation mit Chromsäure Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erforderlich. Permanganat eignet sich zur Oxydation der abfiltrirten Schwebestoffe eines Wassers nicht, weil die Kohlensäure-Entwickelung zu stürmisch verläuft. Die vom Verf. mit Oxalsäure, Rohrzucker, Stärke, welche Körper in 500 ccm Wasser gelöst bezw. fein vertheilt waren, nach obigem Verfahren ausgeführten Versuche lieferten sehr befriedigende Resultate, von Caseïn, Schweinefett, welche vor dem Versuche mit Alkali behandelt, bezw. verseift wurden, wurden in der starken Verdünnung $^4/_5$ bis $^5/_7$ des vorhandenen Kohlenstoffs gefunden. Die Oxydation letzterer beiden Stoffe sowie von Heu etc. gelang jedoch fast quantitativ, wenn in der für Schwebestoffe beschriebenen Weise mit Chromsäure gearbeitet wurde. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1901.* **4**, 193.) *st*

Ueber eine Platin-Gold-Silberprobe.

Von Oehmichen.

Zur Bestimmung von Platin, Gold und Silber in Legirungen, Krätzen, Aschen aus photographischen Rückständen, Glühlampenstiften etc. war ein schnelleres Verfahren wünschenswerth, als das bisherige ist, nach dem die Körner durch Tiegelprobe und Abtreiben oder durch directes Abtreiben erhalten und dann Stunden lang mit Schwefelsäure ausgekocht wurden. Viel einfacher ist es, wenn man das Silber in Schwefelsäure auflöst, d. h. nur ein Mal mit Schwefelsäure behandelt, bis keine Gasblasen mehr auftreten, die erkaltete Säure abgiesst, das Platingold zwei Mal 5 Min. lang mit Salpetersäure (1,3) nachkocht, mit heissem Wasser wäscht und im Tiegel trocknet. Wie Versuche zeigen, wird Silber durch die Schwefelsäure nahezu vollständig aufgelöst. Ist der Platingehalt geringer als der des Goldes, so lässt sich durch mehrfache Inquartation mit nachfolgender Scheidung durch Salpetersäure das Platin entfernen; übereinstimmende Wägungen geben den Goldgehalt an. Ueberwiegt die Platinmenge, so behandelt man die entsilberten Körner unter Zusatz von 50—100 mg Feingold mit Königswasser; ein zurückbleibender schwarzer Niederschlag (Iridium) wird abfiltrirt, Gold mit Ferrosulfat gefällt, filtrirt, das Filter getrocknet, verascht, die Asche mit Blei und Silber abgetrieben, die Körner mit Salpetersäure geschieden und der Goldgehalt nach Abzug des zugesetzten Feingoldes bestimmt. Die Differenz zwischen Platingold und dem gefundenen Goldgehalt giebt die vorhandene Platinmenge. Zur Controle kann man das Platin aus der Lösung mit Zink fällen, den Rückstand auf der Capelle mit Blei und Silber abtreiben, scheiden und auswägen. Nach dieser Methode wurden gefunden in einer Legirung (pro 1 kg) 117 g Silber, 81 g Gold, 27 g Platin, nach der früheren Methode (von einem anderen Analytiker) 121 g Silber, 81,7 g Gold, 26 g Platin. (Berg- u. hüttenm. Ztg. *1901.* **60**, 137.) *u*

Eine einfache gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Formaldehyds.

Von E. Riegler.

Hydrazinsulfat setzt sich mit einer Lösung von Jodsäure unter Abscheidung von Jod um, wobei sämmtlicher Stickstoff frei wird:

$$5(N_2H_4H_2SO_4) + 4HJO_3 = 5N_2 + 12H_2O + 5H_2SO_4 + 4J.$$

Ist jedoch Formaldehyd in der Lösung, so wird eine äquivalente Menge des Hydrazins als Hydrazon gebunden, und man kann aus der Menge des frei werdenden Stickstoffs den Formaldehyd berechnen. Die Bestimmung wird mit dem Knop-Wagner'schen Azotometer ausgeführt, und es sind hierzu eine Lösung von 1 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser, sowie eine Lösung von 5 g reiner Jodsäure in 50 ccm Wasser erforderlich. Bei der Ausführung ermittelt man zunächst die Menge Stickstoff, welche bei der Einwirkung von Jodsäure auf Hydrazinsulfat frei wird, indem in das äussere Entwickelungsgefäss des Azotometers 20 ccm der Hydrazinsulfatlösung und 20 ccm Wasser, in das innere Gefässchen 5 ccm Jodsäurelösung gegeben werden. Das dicht verschlossene Entwickelungsgefäss senkt man in den mit kaltem Wasser gefüllten Kühlcylinder, stellt nach 10 Minuten das Wasserniveau des graduirten Rohres auf den Nullpunkt ein, bringt das Entwickelungsgefäss mit dem Messrohr in Communication und lässt 20 ccm Wasser durch den Quetschhahn abfliessen. Alsdann wird das Entwickelungsgefäss aus dem Kühlcylinder entfernt, $^1/_2$ Minute kräftig geschüttelt und wieder in das Kühlgefäss zurückgebracht. Nach Verlauf von 2 Minuten stellt man das Wasserniveau in den communicirenden Röhren gleich hoch und liest die entwickelte Menge Stickstoff ab. Zur Bestimmung des Formaldehyds mischt man in einem Kölbchen 20 ccm der Hydrazinsulfatlösung mit der Formaldehydlösung, welche jedoch höchstens 0,08 g Formaldehyd enthalten darf, bringt die Mischung nach ca. $^1/_4$ Std. in das äussere Entwickelungsgefäss des Azotometers und spült das Kölbchen mit Wasser nach, so dass das Volumen des angewendeten Formaldehyds und des Wassers zusammen etwa 20 ccm beträgt; in das innere Gefäss werden 5 ccm Jodsäurelösung gegeben. Nach 10 Minuten langer Kühlung wird das Wasserniveau der Büretten auf 0° eingestellt, das Entwickelungsgefäss $^1/_2$ Minute geschüttelt und wie oben weiter verfahren. Das Ablesen des entwickelten Stickstoffvolumens muss deshalb schon nach zwei Minuten nach dem Schütteln des Entwickelungsgefässes geschehen, weil die Jodsäure bei längerer Einwirkung auch das gebildete Hydrazon unter Abscheidung von Stickstoff zersetzt. Da 1 Mol. Hydrazinsulfat 2 Mol. Formaldehyd bindet, so findet man die Menge des letzteren in Milligrammen durch Multiplication der Differenz des Stickstoffvolumens beider Bestimmungen mit 2,7. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 92.) *st*

Einwirkung von Jodsäure auf Harnsäure u. Bestimmung dieser Säure.

Von H. Bouillet.

Lässt man Jodsäure im Ueberschuss auf Harnsäure einwirken in Gegenwart von Wasser, so beobachtet man, wenn man erwärmt, Gasentwickelung und das Freiwerden von Jod. Verf. stellt den Verlauf der Reaction folgendermaassen dar: Die Jodsäure zersetzt die Harnsäure, indem zunächst Alloxan und Harnstoff entstehen: $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4O_4N_2H_2 + CON_2H_4$. Dann wird das Alloxan hydratisirt, es findet Kohlensäureentwickelung statt, und Ammoniak verbindet sich mit der überschüssigen Jodsäure; es bleibt nur die Mesoxalsäuregruppe als Imid übrig: $C_4O_4N_2H_2 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_3O_3NH$. Die Schlussgleichung für die Einwirkung der Jodsäure auf die Harnsäure ist demnach:

$$5C_5H_4N_4O_3 + J_2O_5 + 10H_2O = 5CO\begin{matrix}<CO\\CO>\end{matrix}NH + 5CO\begin{matrix}<NH_2\\NH_2\end{matrix} + 5CO_2 + 5NH_3 + J_2.$$

Verf. bestimmt nun nach seiner Methode die durch Harnsäure unzersetzt gebliebene Jodsäure. Er verfährt folgendermaassen: Vorher mit Natron neutralisirter Harn (100 ccm) wird mit Baryumchlorid versetzt, bis kein harnsaures Baryum mehr ausfällt. Hierauf wird mit 5 ccm Essigsäure (1 : 100) angesäuert und 15—20 Min. absitzen gelassen. Nach dem Filtriren wird der Niederschlag, welcher aus harnsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Baryum besteht, ausgewaschen. Man spritzt den Niederschlag nunmehr in eine Porzellanschale vom Filter ab, so dass ungefähr ein Volumen von 100—150 ccm erhalten wird. Es werden 20 ccm $\frac{1}{10}$-Schwefelsäure zugegeben, um die Harnsäure frei zu machen, und hierauf wird gekocht. Jetzt giesst man 10 ccm titrirte Jodsäurelösung (1 g Jodsäure in 100 ccm destillirtem Wasser) zu und kocht ruhig weiter, bis alles Jod ausgeschieden ist. Bisweilen bleibt die Flüssigkeit in Folge der schwierig zu entfernenden letzten Spuren Jod gelb gefärbt, durch Zugabe eines Stückchen Marmors veranlasst man das Mitfortreissen des Jods mit der frei werdenden Kohlensäure. Nach dem Erkalten titrirt man das nicht zersetzte J_2O_5: Man giebt allmälich 10 ccm $\frac{1}{10}$-Salzsäure, 30 ccm $\frac{1}{10}$-Kaliumjodidlösung zu und titrirt das frei gemachte Jod mit $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung. Die Differenz zwischen dem Anfangsvolumen V der Hyposulfitlösung und dem Endvolumen v giebt die Menge der zersetzten Jodsäure an; diese Differenz giebt, mit 0,007 multiplicirt, das Gewicht der Harnsäure: (V—v).0,007=Harnsäure. (Bull.Soc.Chim.*1901*.3.Sér.**25**,251.) γ

Ueber die Farbenreactionen von Zuckern.

Von C. Neuberg.

Da die Farbenreactionen nicht nur zur Erkennung von Kohlenhydraten im Allgemeinen, sondern bis zu einem gewissen Grade auch zur Differenzirung einzelner Zuckerarten dienen, und die natürlich vorkommenden Zuckerarten und Oxyaldehydsäuren bereits nach dieser Richtung hin geprüft sind, untersuchte Verf. die synthetischen, besonders die niederen Glieder dieser Gruppe in derselben Weise. Er hat nur die vier wichtigsten Farbenreactionen, die Proben mit α-Naphthol, Resorcin, Phloroglucin und Orcin herangezogen und die Art der Prüfungen genau beschrieben, sowie die erhaltenen Resultate in folgender Uebersicht tabellarisch zusammengestellt:

Probe mit:	α-Naphthol	Resorcin	Phloroglucin	Orcin
Glykolaldehyd	positiv	negativ	negativ	negativ
Glycerinaldehyd	„	„	positiv (schwach)	positiv
Glycerose: a) mit NaOBr bereitet	„	positiv	negativ	„
b) aus Bleiglycerat	„	„	positiv (schwach)	„
l-Erythrose	„	negativ	„ „	negativ
i-Tetrose	„	positiv	„ „	„
d-Lyxose	„	negativ	positiv	positiv
d-Oxyglykonsäure	„	positiv	„	„
Aldehydschleimsäure	„	negativ	„	„
Formose	„	positiv	„	„

(Ztschr. physiol. Chem. *1901*. **31**, 564.) ω

Reinheit des Rübensaftes nach Krause.

Von Hinze.

Gestützt auf sehr eingehende Untersuchungen kann Verf. dem Krause'schen Verfahren kein besonders günstiges Prognostikon stellen, um so mehr, als es, wie seiner Ansicht nach alle wässerigen Digestionsmethoden, im Ganzen zu hohe Resultate ergiebt, die man Betriebsrechnungen gar nicht zu Grunde legen kann. Vorzüge und Mängel des Verfahrens in seiner bisherigen Gestalt und mögliche Verbesserungen desselben werden ausführlich erörtert. (D. Zuckerind. *1901*. **26**, 409.) λ

Rübenanalyse nach Krause.

Von Krause.

Verf. bespricht die von Hinze (*s. vorstehend*) erhobenen Einwände, die er als irrthümlicher Auffassung entsprungen und als ganz unzutreffend zurückweist. (D. Zuckerind. *1901*. **26**, 456.) λ

Rübenanalyse nach Krause.

Von Weisberg.

Verf. (dem sich auch Pellet und Vivien anschliessen) ist der Ansicht, dass die grosse Abhängigkeit der Resultate von Temperatur und Zeitdauer diese Methode nicht nur unzureichend, sondern geradezu gefährlich erscheinen lässt, weil man zu ganz falschen Schlüssen betreffs des Fabrikationswerthes der Rüben gelangen würde. — Nach Vivien bietet es viel mehr Aussicht, die Rübenanalyse durch einen Diffusionsprocess im Kleinen auszuführen, wobei nur ganz klare Säfte zur Untersuchung gelangen sollen. (Journ. fabr. sucre *1901*. **42**, 12.) λ

Wasserbestimmung in zuckerhaltigen Producten.

Von Sachs.

Allen neuerdings vorgeschlagenen Verfahren zieht Verf. die alte Methode vor, mit Sandzusatz zu trocknen, event. im luftverdünnten Raume. Von Füllmassen und dergl. löst man 78 g in 300 ccm Wasser, verrührt 10 ccm der Lösung mit 12—15 g Sand in einem Schälchen und trocknet erst bei 100°, dann langsam ansteigend bei 107°, bis nach mehreren Stunden annähernde Gewichtsconstanz erreicht ist. Sind die Producte sauer, so neutralisirt man die titrirte Lösung am besten mit Sodalösung und zieht deren bekannten Trockensubstanzgehalt in Rechnung. — Schliesslich wirft Verf. noch die Frage auf, ob es nicht zweckmässig wäre, Quotienten für den Nichtzucker und die Asche aufzustellen, statt der blossen Reinheitsquotienten. (Sucr. Belge *1901*. **29**, 313.)

Eine Neutralisation saurer Lösungen mittels Ammoniaks (vor dem Trocknen) schlug schon vor einiger Zeit Pellet vor. λ

Ein einfacher Apparat zur Bestimmung des Säuregehaltes in Gerbebrühen.

Von Joh. Paessler.

Eine praktische Anleitung zur Ausführung der vom Verf. abgeänderten Koch'schen Säurebestimmungsmethode. (D.Gerber-Ztg.*1900*.**43**,No.153.) π

Bericht über die Ergebnisse von vergleichenden Versuchen über die Verwendbarkeit des Freiberger Hautpulvers.

Von Joh. Paessler.

Auf Grund der von verschiedenen Chemikern mit dem von der Firma Mehner & Stransky, Freiberg, bezogenen, von 5 verschiedenen Herstellungen herrührenden Hautpulver mit den gleichen Gerbmaterialien ausgeführten Bestimmungen wird geschlossen, dass sich das Freiberger Hautpulver zur Gerbmaterialienanalyse eignet, und dass dasselbe für diesen Zweck allgemein empfohlen werden kann. Dieses Hautpulver ist unter Zusatz von ca. 12 Proc. Cellulose hergestellt. (Wiss.-techn. Beil. d. Ledermarkt. *1901*. **2**, 1.) π

Beiträge zur Gerbmaterialanalyse.

Von Joh. Paessler.

Bei der Verwendung des vorgeschriebenen Faltenfilters No. 602 von Schleicher und Schüll ergaben sich in Folge einer abgeänderten Darstellung des Papieres erhebliche Differenzen im Gehalte des Gesammtlöslichen, weswegen in Zukunft für die Gerbmaterialanalyse unter der Bezeichnung „No. 605 extra hart" aus möglichst gleichmässigem Material hergestellte Faltenfilter angefertigt werden. Auch bei Verwendung verschieden grosser Filter und bei Verwerfung verschiedener Mengen der filtrirten Gerbstofflösungen wurden Differenzen erhalten; der Durchmesser der Faltenfilter No. 605 extra hart soll 17 cm und die Menge des zu verwerfenden Filtrates 200 ccm betragen. Die Verwendung von Filtern aus dem vorschriftsmässigen Papier, welche mit Tannin gesättigt waren, sogen. tannirte Filter, boten keinen Vortheil, da auch von diesen noch Gerbstoff zurückgehalten wird. Die auf Veranlassung von v. Cochenhausen unternommenen Versuche, das Hautpulver bei der Gerbstoffanalyse durch gefälltes Eisenoxydhydrat oder gefälltes Bleicarbonat zu ersetzen, blieben ohne Erfolg. (D. Gerber-Ztg. *1900*. **43**, No. 132, 135, 138, 141, 142.) π

Verwendung chromgaren Hautpulvers in der Gerbstoffanalyse.

Von Berthold Weiss.

Verf. verwendet feuchtes, chromgares Hautpulver zur Gerbstoffanalyse und theilt mit, dass im Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Leder-Industrie in Wien von jetzt an die Gerbstoffbestimmungen auf diese Weise ausgeführt werden. Das chromgare Hautpulver wird auf folgende Weise hergestellt: 100 g Hautpulver werden mit 2 l Wasser verrührt, mit zusammen 3 g Chromalaun in 100 ccm Wasser an 3 auf einander folgenden Tagen versetzt, dann abfiltrirt, mit Wasser unter öfterem Rühren 1 Tag stehen gelassen, abfiltrirt und dies wiederholt, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist; den letzten Waschwässern werden am besten je 10 ccm 40-proc. Formalin zugesetzt. Das so behandelte Hautpulver wird etwas abgepresst, in der Hand gut verrieben und in einem Becherglase in die feuchte Kammer gebracht. — Zur Gerbstoffbestimmung werden 130 ccm der Gerbmaterialösung mit so viel feuchtem Hautpulver, als 7 g trockenem entspricht, in einem Stöpselglase versetzt und nach öfterem Umschütteln im Anfang über Nacht verschlossen stehen gelassen. Die Lösung wird abfiltrirt und wie gewöhnlich getrocknet und gewogen. Für den Wassergehalt des Hautpulvers ist eine Correctur anzubringen. Da derselbe sich in der feuchten Kammer ziemlich constant hält, so ist er, auch bei einer grösseren Menge, im Laufe des Verbrauches nur etwa 3 Mal für je $^1/_3$ der Menge festzustellen. (Gerber *1901*. **27**, 29.) π

Laboratoriumsbeobachtungen.

Von N. A. Orlow und P. K. Horst.

1. Ueber die Bestimmung des Morphins nach der Methode von Looff. Die von Looff[12]) beschriebene Methode der Bestimmung des Morphins im Opium beruht auf Abscheidung desselben mittels salicylsauren Natriums, wobei die Verunreinigungen durch harzige oder ähnliche Stoffe eliminirt werden. Diese Methode mit der von Dieterich und von Flückiger verglichen, führte zu dem Resultat, dass nach ersterer weniger Morphin erhalten wurde. Um aber zu erfahren, welche Methode das reinste Morphin ergiebt, wurde der Stickstoff im Morphin bestimmt, was zu Gunsten der Looff'schen Methode ausfiel.

Methode Looff	10,21 Proc. Morphin,	4,72 Proc. Stickstoff im Morphin.
„ Dieterich	11,71 „ „	3,57 „ „ „ „
„ Flückiger	11,94 „ „	3,51 „ „ „ „

Die theoretische Stickstoffmenge im Morphin beträgt 4,91 Proc.

2. Ammoniumpersulfat als Alkaloidreagens. Ammoniumpersulfat giebt mit Cocaïn einen sich nicht färbenden Niederschlag,

[12]) Pharm. Central-H. *1896*. **37**, 209.

welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst und sich am Boden des Reagensglases als farblose, dicke Flüssigkeit ansammelt. Mit Strychnin giebt Ammoniumpersulfat einen pulverigen Niederschlag. Wird eine Reihe Alkaloide der Familie der Papaveraceen und Fumariaceen mit Schwefelsäure gemischt, so giebt Ammoniumpersulfat nachstehende Farbenreactionen:

Chelidonin: gelb, geht in grün, zuletzt in braun über.
Chelerythrin: violett, geht in schwarz über.
Sanguinarin: dunkelbraun.
Corydalin: gelb, darauf schmutzig grün, zum Schluss schmutzig gelb.
Bulbocapnin: blau, dann violett.
Morphin: blass-orange.
Codeïn: orange.
Narcotin: roth-orange.
Papaverin: gelb.
Narceïn: violett, geht in blutroth, zum Schluss in gelb über.
Apomorphin: grün, geht in blau über.

Keine Farbenreaction geben: Strychnin, Cocaïn, Pilocarpin, Coffeïn, Aconitin, Colchicin, Colchiceïn, Chinin.

3. Ueber die Analyse von Mineralien seltener Elemente und käuflichen Salzen derselben. Die Verf. lassen sich über die Edelerden und ihre Reinigung bezw. Bestimmung aus.

4. Ueber Aluminiumalaune einiger Elemente. Frühere Mittheilungen über die Alaune einiger Stickstoffbasen werden dabei dahin vervollständigt, dass mit Triacetonamin, Camphylamin, Diäthylendiamin, Alanin und Glykokoll keine Alaune erhalten werden, wohl aber mit Muscarin, Cholin aus Eigelb, Guanidin und Trimethylsulfin. Letzterer Alaun wurde erhalten durch Zersetzung von Trimethylsulfinjodid (Kahlbaum) mit schwefelsaurem Silber, Mischen mit schwefelsaurer Thonerde und langsames Krystallisiren. Der Alaun des Guanidins hatte die Formel: $2'(CN_3H_5)_2.H_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.13H_2O$. (Farmaz. Journ. *1901.* **40**, 91.) *a*

Der jetzige Stand unserer Kenntniss über die Analyse der Fettsubstanzen. Von G. Halphen. (Rev. génér. Chim. pure et appl. *1901.* **4**, 153.)

Die volumetrische Bestimmung des Phenols. Von James F. Tocher. (Pharm. Journ. *1901.* **66**, 360.)

Ueber die Analyse des Samarskites. Von A. G. Levy. (The Analyst *1901.* **26**, 64.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Nachweis gekochter und ungekochter Milch.

Von Utz.

Schaffer[13]) weist gekochte Milch folgendermaassen nach: 10 ccm Milch werden mit 1 Tropfen 0,2-proc. Wasserstoffsuperoxyd und 2 Tropfen 2-proc. *p*-Phenylendiaminlösung versetzt und tüchtig geschüttelt. Ungekochte Milch wird sofort deutlich blau. Verf. hat diese Methode einer eingehenden Prüfung unterzogen und bestätigt gefunden. (Pharm. Central-H. *1901.* **42**, 149.) *s*

Studie über die Entfärbung der Butter.

Von Jules Vandriken.

Wenn man zu Naturbutter Amylnitrit zusetzt, so entfärbt sich dieselbe vollkommen; dieses Resultat wird nicht erhalten, wenn es sich um Kunstbutter und Margarine handelt (ausgenommen Proben, welche mit Orlean gefärbt sind). Diese Reaction ist sicher zurückzuführen auf die Wirkung der in dem zersetzten Amylnitrit enthaltenen salpetrigen Säure. Wenn man dieses Reagens frisch bereitet, also neutral, anwendet, oder wenn man zersetztes (saures) Amylnitrit durch Schütteln mit Magnesia neutralisirt, so verliert es sein Entfärbungsvermögen. Verf. verfährt folgendermaassen: 1. Amylnitrit (sauer). In einem Reagensrohre werden 2 ccm filtrirter Butter mit dem gleichen Volumen Aether versetzt. Dann fügt man 6—10 Tropfen Amylnitrit hinzu und schüttelt; die Entfärbung tritt, wenn die Butter rein ist, sofort auf. Wenn man mit unfiltrirter Butter arbeitet, ist mehr Reagens und oft auch leichtes Erwärmen erforderlich. 2. Spiritus aetheris nitrosi. In einem Reagensglas mischt man 2 ccm filtrirte Butter und 2 ccm Aether, wie vorstehend angegeben. Man setzt 25—30 Tropfen Spiritus aetheris nitrosi hinzu und schüttelt kräftig. Die Entfärbung erfolgt langsamer als bei 1. Die Wirkung des Amylnitrites auf Farbstoffe ist folgende: Mohrrübensaft wird nicht entfärbt, Safrantinctur wird nur wenig verändert, Curcumatinctur wird nicht, Orlean dagegen wird entfärbt. Ein zur Zeit häufig zur Färbung der Butter angewendeter Farbstoff von unbekannter Zusammensetzung wird nicht entfärbt. (Ann. Pharm. *1901.* **7**, 110.) *β*

Selenverbindungen als Factoren bei den kürzlich stattgehabten Biervergiftungen.

Von F. W. Tunnicliffe und Otto Rosenheim.

Es ist bekannt, dass Selen zusammen mit Arsen in fast allen Pyriten und der daraus hergestellten Schwefelsäure vorkommt. Die Verf. konnten sich selbst davon überzeugen, dass sogar farblose, käufliche reine englische Schwefelsäure noch Selen enthielt, und dass das dunkelbraune käufliche „doppelt rectificirte Vitriolöl", welches zur Herstellung von Zucker benutzt worden war, der dann zur Bierbereitung Verwendung gefunden hatte, eine sehr starke Selen- (und Arsen-) Reaction gab. Die chemischen Eigenschaften des Selens und der selenigen Säure lassen sicher annehmen, dass beide mit Arsen in den mittels der unreinen Schwefelsäure hergestellten Zucker mit übergehen und so zur Vergiftung des Bieres beitragen. Selenverbindungen sind höchst giftig. Ein sehr empfindliches Reagens auf Selen in farbloser Schwefelsäure ist Codeïn, mit welchem in der Kälte eine grüne Farbe entsteht, die sich bei Wasserbadtemperatur in eine stahlblaue verwandelt. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus The Lancet *1901.* 2. Februar.) *c*

[13]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1900.* **38**, 15.

6. Agricultur-Chemie.

Vergleichende Versuche über die Düngewirkung neuer Phosphate.

Von Grimm.

Verf. hat das Wiborgh-Phosphat und das Wolters-Phosphatmehl einer näheren Untersuchung unterzogen. Ersteres Phosphat wird bekanntlich erhalten durch Erhitzen von Eisenerzabfall (Apatit etc.) unter Zusatz von ca. 30 Proc. Soda. Ein Muster dieses Productes ergab folgendes Resultat:

26,09 Proc. Gesammt-Phosphorsäure
25,47 „ citratlösliche „ (nach Wagner), d. i. zu 97,62 Proc citratlöslich
37,90 „ Gesammt-Kalk
1,39 „ Kali 8,76 SiO_2

Wenn es nun auch, so führt Verf. aus, als gelungen zu betrachten ist, nach dem Wiborgh'schen Verfahren die Phosphorsäure in Phosphoriten bodenlöslich zu machen, und auch der Gedanke nahe liegt, für die Basicitätsanreicherung statt Soda vortheilhaft Potasche anzuwenden, damit gleichzeitig zwei wichtige Pflanzennährstoffe in leicht aufnehmbarer Form in einem Fabrikat gewonnen werden können, so werden jedoch einer umfangreichen, fabriksmässigen Herstellung dieses für die Landwirthschaft sonst so wirksamen und werthvollen Productes sowohl die erheblichen Soda-, als ganz besonders die hohen Kalipreise der Potasche hindernd im Wege sein. — Wolters stellt sein Phosphatmehl her durch Zusammenschmelzen von Rohphosphaten mit einem kieselsäurehaltigen Material (Sand, Glas) unter Zusatz von kohlensaurem Kalk (bezw. noch von Stassfurter Kalisalzen). Das vom Verf. für seine Versuche angewendete Wolters-Phosphatmehl enthielt:

16,25 Proc. Gesammt-Phosphorsäure
15,08 „ citratlösliche „ (d. i. zu 92,80 Proc. citratlöslich)
25,77 „ Kalk
28,36 „ Kieselsäure

Die Versuche bezweckten nun die Prüfung der Phosphorsäurewirkung der beiden genannten Phosphate, verglichen mit Thomasphosphatmehl und Superphosphat. Ausgeführt wurden die Versuche in Zinkgefässen, von denen jedes 7000 g Erde fasste; als Versuchspflanzen dienten Senf, Luzerne und Gerste. Aus den erhaltenen Resultaten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, zieht Verf. den Schluss, dass das Wolters-Phosphatmehl einen sicheren Beweis für seine den Pflanzen leicht zugängliche Phosphorsäure geliefert hat und mit Recht das grösste Interesse verdient. (Chem. Industrie *1901.* **24**, 213.) *β*

Gründüngung zu Zuckerrüben.

Von Briem.

Verf. erläutert die Vortheile der Gründüngung, widerlegt alte Vorurtheile, die in dieser Hinsicht noch bestehen, und zeigt, dass schon Achard auch in dieser Sache die richtige Kenntniss besass. (Oesterr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 9.) *λ*

Rübensamen-Proben.

Von Schaaf.

Verf. spricht sich mit weiteren Gründen gegen die sog. Wiener Normen aus, sowie gegen die Anwendung intermittirender Erwärmung bei den Samen-Untersuchungen. (Blätter Rübenbau *1901.* 8, 65.) *λ*

Zur Histologie der Zuckerrübe.

Von Schneider.

Die sehr ausführliche Abhandlung, die einen kurzen Auszug nicht gestattet, enthält eine systematische histologische Beschreibung der entwickelten einjährigen Rübenwurzel und zeigt ferner, dass (entgegen Schindler und conform de Vries) der Verholzungsgrad der Gefässbündel mit dem steigenden Zuckerreichthum der Varietät sinkt. Doch sind in dieser Hinsicht noch weitere Versuche nöthig, weil die Ergebnisse der bisherigen nicht ganz eindeutig ausfielen. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 305.) *λ*

Die californische Rübenkrankheit.

Von Linhart.

Verf. bespricht diese Krankheit, die sich wesentlich in Stockungen des jugendlichen Wachsthumes, Vertrocknen und Faulen der Blätter und Absterben der Pflanzen äussert, und glaubt, sie werde von Bakterien verursacht, deren massenhaftes Auftreten die heissen, trockenen Winde, der ausgedörrte und an Nährstoffen arme Untergrund und der warme Boden besonders begünstigen. (Oesterr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 26.) *λ*

Der Blüthenstaub der Zuckerrübe.

Von Stift.

Die diesmaligen Analysen der sandfreien Trockensubstanz ergaben etwas andere Werthe als die von 1895. Es wurden gefunden: 16,68 Proc. Eiweiss, 5,82 Proc. andere Stickstoffkörper, 5,47 Proc. Fett (Aetherextract), 0,82 Proc. Stärke und Dextrin, 7,27 Proc. Pentosane, 28,86 Proc. andere Extractivstoffe, 27,95 Proc. Rohfaser, 7,13 Proc. Reinasche (in 100 Th. enthaltend 19,27 Th. Kali, 11,06 Th. Phosphorsäure, 4,15 Th. Schwefelsäure, 0,87 Th. Chlor). Der Gesammtstickstoff (3,60 Proc.) enthielt: Eiweissstickstoff 2,66 Proc., Stickstoff als fertiges Ammoniak 0,12 Proc., Stickstoff organischer Basen 0,14 Proc., Stickstoff in Amidosäuren 0,40 Proc., Stickstoff in anderer Form 0,28 Proc. — Rohrzucker war nicht nachzuweisen; an Oxalsäure war 0,52 Proc. vorhanden, wovon 0,06 Proc. frei, 0,09 Proc. als Alkali- und 0,37 Proc. als Calciumoxalat. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 43.) λ

Die chemische Zusammensetzung der Rübe. Von Sidersky. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 552.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Deutsches Heftpflaster.

Von H. v. Reiche.

Gegenüber absprechenden Urtheilen anderer Autoren bemerkt Verf., dass nach der Vorschrift des D. A.-B. IV sehr wohl ein tadelloses Heftpflaster erhalten wird. Es kommt nur darauf an, dass der Kautschuk rein und harzfrei ist. Von verschiedenen Quellen bezogener Kautschuk liess mit einer Ausnahme, die ein vorzügliches Pflaster lieferte, sehr zu wünschen übrig. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 233.) s

Mel depuratum.

Von G. Weinedel.

Verf. giebt zwei praktisch bewährte Methoden, je nachdem, ob der Honig gerade frisch den Waben entnommen oder bereits älter ist. Frisch: 2500 g Honig löst man durch Erwärmen in 1500 g destill. Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit 1000 g Weingeist von 90 Proc., rührt gut durch, setzt zum Absitzen bei Seite und filtrirt nach 3 Tagen. Dann destillirt man den Spiritus ab und dampft zum vorgeschriebenen spec. Gewichte ein. Das Präparat ist goldgelb und tadellos haltbar. Gewöhnlicher Honig: 2000 g Honig löst man durch Erwärmen in 2500 g destill. Wasser, in welchem man vorher 15 g Filtrirpapier, 25 g weissen Bolus und 2 g Calciumcarbonat fein vertheilt hat. Man bringt die Lösung zum Kochen, schäumt ab, lässt auf 30° abkühlen, versetzt mit 45 g Hühnereiweiss (etwa von 4 Eiern) und wiederholt das Kochen und Abschäumen. Dann filtrirt man und dampft zum richtigen spec. Gewichte ein. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 213.) s

Giftiger Sternanis.

Von C. Hartwich.

Aus Anlass eines vor Kurzem vorgekommenen Vergiftungsfalles macht Verf. darauf aufmerksam, dass gegenwärtig Sternanis im Handel vorkommt, der zu 10—20 Proc. die giftigen Früchte von Illicium religiosum enthält. Die Samen der giftigen Früchte sind fast gelb gegenüber der braunen Farbe der echten; die Spitzen der Carpelle sind meist schärfer abgesetzt und aufgebogen. Schichtet man einen Essigsäureauszug der echten Früchte über Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsstelle sofort ein brauner Ring auf, während bei den giftigen Früchten sich die Essigsäureschicht grünlich färbt und eine schwache Braunfärbung an der Berührungsstelle erst nach längerer Zeit eintritt. Vorsicht ist dringend geboten. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1901.* **39**, 104.) s

Ein krystallinischer Bestandtheil des Kalmusöles.

Von H. v. Soden und W. Rojahn.

Bei der Untersuchung eines Kalmusöles galizischer Herkunft erhielten die Verf. eine Fraction von grüner Farbe und dicker, öliger Beschaffenheit, welche unter sehr niedrigem Drucke bei etwa 150° siedete, bei 15° 1,02 spec. Gewicht hatte und augenscheinlich hauptsächlich aus Sesquiterpenalkoholen bestand. Die Flüssigkeit schied bei mehrmonatlichem Stehen am kühlen Orte schöne, farblose Krystalle ab vom Schmp. 165—166° und von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$. Der neue Körper zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften und lässt sich in gewöhnlicher Weise nicht acetyliren oder oximiren. Die Verbindung sublimirt in langen, schönen Prismen, die auch wieder den Schmp. 165—166° zeigen. Eine nähere Untersuchung muss noch erfolgen. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 243.) s

Ueber zwei neue aus der Cynoglossumwurzel extrahirte Stoffe.

Von Vournazos.

Mehrere griechische Aerzte haben in den letzten Jahren mit Erfolg das Pulver der Cynoglossumwurzel zur Behandlung gewisser krebsartiger Wunden verwendet. Verf. hat nun eine solche Wurzel von Cynoglossum officinale aus den südlichen Provinzen des Peloponnes untersucht und ein Alkaloid daraus extrahirt. Die isolirte Base wird vom Verf. Cynoglosseïn genannt. Sie bildet kleine, farb- und geruchlose prismatische Krystalle von herbem, wenig bitterem Geschmack, die bei 115° schmelzen, in Wasser sehr löslich sind, sich in Alkohol in geringem Maasse lösen und fast unlöslich in Aether sind. Das Cynoglosseïn reagirt schwach alkalisch und lenkt polarisirtes Licht nach rechts ab. Es wird durch die meisten gewöhnlichen Alkaloidreagentien gefällt. Das Cynoglosseïn enthält nach seinen Reactionen einen Chinolinkern. Die Wurzel enthält 2,5—3 Proc. Cynoglosseïn. — Ferner hat Verf. noch eine zweite Substanz, das Cynoglossidin erhalten, welches ein bräunliches krystallinisches Pulver darstellt, das geruchlos, sehr bitter, in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol und Chloroform löslich ist und bei 138° schmilzt; es besitzt keine Wirkung auf polarisirtes Licht. Das Cynoglossidin löst sich in Natron- und Kalilauge und bildet Salze der Cynoglossidinsäure, die sich als stereoisomer mit der Phenylhydracrylsäure von der Formel $C_9H_{10}O_3$ erweist. Das Cynoglossidin findet sich in der Wurzel in beträchtlicherer Menge als das Cynoglosseïn und scheint das wirksame Princip der Wurzel darzustellen. (Répert. Pharm. *1901.* 3. Sér. **13**, 105.) γ

Ueber Semen Strophanthi. Von C. Hartwich. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 176.)

Einige weitere Bemerkungen über Semen Strophanthi. Von C. Hartwich. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 183.)

Untersuchungen über die Werthbestimmung von Fluidextracten durch Ermittelung des Trockenrückstandes und des specifischen Gewichtes. Von Bredemann. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 193, 208.)

Die Procentuirung der Verbandstoffe. Von G. Frerichs. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 193.)

Die galenischen Präparate des Deutschen Arzneibuches IV. Von G. Weinedel. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 212.)

Ueber Styrax liquidus. Von C. Ahrens und P. Hett. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 216.)

Betrachtungen über das neue Deutsche Arzneibuch. Von E. Beuthner. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1901.* **39**, 106.)

Alkalifreies Eisensaccharat. Von Utz. (Pharm. Central-H. *1901.* **42**, 147.)

Ueber die Verwendbarkeit der Süssweine zur Herstellung der Medicinalweine. Von C. Rundquist. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 200.)

Vergleichende Anatomie einiger Rutaceen-Rinden. Von W. Mitlacher. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1901.* **39**, 225.)

Ueber ein neues Süssmittel, das Sucramin. Von J. Bellier. (Répert. Pharm. *1901.* 3. Sér. **13**, 103.)

Notiz über Adrenalin. Von Thomas Maben. (Pharm. Journ. *1901.* **66**, 361.)

Australische Bitterrinde (Alstonia constricta) und andere Species. Von J. Gordon Sharp. (Pharm. Journ. *1901.* **66**, 362.)

Ueber die Fluidextracte. (Erste und zweite Mittheilung.) Von J. Warin. (Journ. Pharm. Chim. *1901.* 6. Sér. **13**, 262, 317.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ein interessanter Fall des Vorkommens von Alkohol in der Milch.

Von C. Teichert.

Ein neuer interessanter Fall des Vorkommens von Alkohol in der Kuhmilch und auch in der Schafmilch konnte in dem chemischen Laboratorium des milchwirthschaftlichen Institutes zu Wreschen constatirt werden. Eine Milch, nach deren Genuss Kälber eingehen sollten, ergab bei der Untersuchung, dass sie stark in Gährung übergegangen war und einen widerwärtigen, deutlich an Fuselöl erinnernden Geruch, wie solcher bei der Spiritusfabrikation auftritt, besass. Die Milch wurde daher der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen; in dem Destillate, von dem die ersten Antheile gesondert aufgefangen wurden, konnte man denselben fuselölhaltigen Geruch wahrnehmen, wie in der fraglichen Milch selbst. Die Anwesenheit von Aethylalkohol in der Milch wurde durch die Lieben'sche Jodoformreaction bewiesen. Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass die Thiere mit Schlempe gefüttert worden waren, der der Alkohol entstammte. Daraufhin wurden vom Verf. Untersuchungen angestellt mit Kühen und Schafen, welche Schlempe als Futter erhielten. Hierbei ergab sich von Neuem der interessante Fall, dass sowohl in dem Destillat aus der Schlempe als auch aus der Kuh- und Schafmilch mit Schlempefütterung Aethylalkohol durch die Lieben'sche Jodoformreaction in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte. Somit steht endgültig fest, dass Alkohol aus der Schlempe in die Milch der Kühe und Schafe übergeht; andererseits lehren die Umstände, wie verhängnissvoll die Verfütterung alkoholreicher, mit übergeschöpfter Maische vermischter und stark gesäuerter Schlempe bei nicht richtiger Anwendung dieses Futtermittels werden kann. (Milch-Ztg. *1901.* **28**, 112.) ω

Zur Arsenfrage.

Von Conrad Stich.

Die Untersuchungen betreffen das Schicksal des Arsens im Organismus. Zum Nachweise des Arsens wurde hauptsächlich die Marsh'sche Methode, zuweilen ergänzt durch die Pilzmethode, benutzt. Bei der quantitativen Bestimmung durch Fällung als arsensaure Ammoniak-

magnesia wurde die von Fresenius empfohlene Correctur als geeignet befunden. Selbst bei hohen Dosen arseniger Säure wurde das Arsen im Harn nicht oder sehr schwach nachgewiesen. Die Bestimmung der durch die Faeces ausgeschiedenen Menge zeigte, dass zeitweilig eine nicht unbedeutende Menge von Arsen im Organismus aufgespeichert werden muss. Bei einer Vergiftung bei Gravidität fanden sich im Foetus Arsenmengen vorwiegend in denselben Organen wie bei der Mutter. Bei Schnecken wurde eine theilweise Ausscheidung des Arsens durch Bildung arsenhaltiger Gase beobachtet. Versuche mit Pflanzen ergaben für Landculturen in den oberirdischen Theilen nur sehr geringe Mengen Arsen, während dasselbe bei Wasserculturen auch in die oberen Theile eindrang und dieselben zerstörte. (Münch. med. Wochenschr. *1901.* **48**, 424.) *sp*

Die Bestimmung des Eisens in normalem und pathologischem Menschenharn.

Von P. Hoffmann.

Da die in der Literatur verbreiteten Angaben über den Eisengehalt des Harnes sehr grosse Differenzen zeigen — der Eisengehalt beträgt 0,75—10,5 mg pro Tag — hat Verf. zahlreiche Versuche ausgeführt und Folgendes beobachtet: Die pro Tag durch den Harn abgeschiedene Eisenmenge beträgt bei normalem Harn 0,49—1,70, im Durchschnitt 1,09 mg; der Harn eines Phthisikers, dessen Menge in 2 Tagen nur 230 ccm betrug, enthielt nur 0,47 mg Eisen täglich. In dem Harne eines Leukämikers schwankte der Eisengehalt zwischen 1,03 und 1,90 mg und betrug im Durchschnitt 1,37 mg, während der Harn von Diabetikern pro Tag 1,83 bis 5,88 mg und im Durchschnitt 3,7 mg Eisen enthielt. In einem Diabetesharn wurde die enorm hohe Menge von 22 mg Eisen beobachtet. Zur Zerstörung der organischen Substanz des Harnes wurden 500 ccm des letzteren nach F. Röhmann[14]) mit 30 ccm conc. Salpetersäure eingedampft und die abgekühlte Flüssigkeit mit 5 g Ammoniumnitrat und 20 ccm conc. Schwefelsäure versetzt. Sobald die Hauptreaction beendet ist, erwärmt man vorsichtig, fügt abwechselnd Ammoniumnitrat in Mengen von ca. 3 g und 5—10 ccm Salpetersäure, andererseits Schwefelsäure zu, bis keine Gelbfärbung der Flüssigkeit mehr eintritt und Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Ein pathologischer Harn erfordert zur Oxydation etwa 10 g Ammoniumnitrat, 50 ccm Salpetersäure und 40 ccm Schwefelsäure, am schwersten gelingt jedoch die Oxydation von Diabetikerharn. Bei normalem Harn reichten gewöhnlich 5 g Ammoniumnitrat, 35 ccm Salpetersäure und 30 ccm Schwefelsäure zur Zerstörung aus. Aus der schwefelsauren Lösung fällt Verf. das Eisen mit Ammoniak und Schwefelammonium, verascht den Niederschlag und titrirt das mit saurem Kaliumsulfat in Lösung übergeführte und mit Zink reducirte Eisen mit Kaliumpermanganat. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 73.) *st*

Ueber Beeinflussung der Ehrlich'schen Diazoreaction durch Substanzen von starker Affinität zu dem Ehrlich'schen Reagens.

Von Burghart.

Zu den Substanzen, welche die Reaction stören, gehören, wie in Berichtigung einer früheren Angabe erwähnt wird, auch die Jodalkalien. Phenole zeigen im Allgemeinen stärkere Affinität zu dem Reagens, als die Ehrlich'schen Substanzen, verhindern in Folge dessen die Reaction, wenn sie in grösserer Menge zugegen sind. Dies ist der Fall bei Gebrauch von Kreosot, Kreosotal etc., aber auch bei Krankheiten, in denen gewöhnlich die Diazoreaction auftritt, und zwar vielfach gerade in einem schweren Stadium. Es empfiehlt sich daher, in zweifelhaften Fällen den Harn zunächst auf Phenole zu prüfen. Die Entfernung derselben durch Destillation oder Ausschütteln, wozu sich Aether und Amylalkohol eignen, bringt vielfach eine Zerstörung der Ehrlich'schen Körper durch die erforderlichen grösseren Säuremengen mit sich; übrigens zeigen sich hierin, wie auch in der Beeinflussung durch Phenole, Unterschiede, welche zu der Annahme verschiedener, nur in dem Verhalten gegen das Ehrlich'sche Reagens übereinstimmender Substanzen nöthigen. Es stellte sich heraus, dass durch Zusatz von Bleizucker zum Harne Phenole in erheblicher Menge ausgefällt werden können. Ein anderes Mittel, um trotz Gegenwart der Phenole die Reaction zu erhalten, besteht darin, den Harn zu neutralisiren, dann das Reagens und Ammoniak in umgekehrter Reihenfolge, wie üblich, hinzuzufügen. Dabei darf von beiden nur wenig genommen und nach Zusatz des Reagens nicht geschüttelt werden. (Berl. klin. Wochenschr. *1901.* **38**, 276.) *sp*

Ueber febrile Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Blutes.

Von Karl Ritter vor Stejskal.

Ein Fall von chronischem Rückfallfieber gab die erwünschte Gelegenheit, bei derselben Person die Zusammensetzung des Blutes in fieberndem und in fieberfreiem Zustande zu vergleichen. Es ergab sich für das Gesammtblut eine deutliche Verminderung des schon im fieberfreien Zustande gegen die Norm geringen Gehaltes an Eiweiss und Trockensubstanz, dagegen eine Steigerung des Wassergehaltes und der Salzmenge. Fett und Cholesterin zeigten eine Abnahme, welche bei gesonderter Untersuchung der Erythrocyten noch deutlicher hervortrat. Die Abnahme an Eiweiss und Trockensubstanz trat sowohl in den Erythrocyten als im Serum hervor, während die Asche in beiden eine Vermehrung gegenüber dem fieberfreien Zustande zeigte. (Ztschr. klin. Med. *1901.* **42**, 309.) *sp*

[14]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 313.

Yohimbin und seine Salze; ein neues Aphrodisiacum.

Von Roberts Bartholow.

Durch Versuche an Fröschen und Kaninchen werden im Wesentlichen die bereits vorliegenden Angaben über die Wirkung des von Spiegel isolirten Yohimbins bestätigt. Die Giftigkeit ist keine hohe; Verf. ermittelte sie zu etwa 6,5 mg für einen mittleren Frosch und etwa 16 mg für Kaninchen. Nach Einverleibung einer nahezu tödtlichen Dosis tritt wieder vollständige Erholung ein, ohne dass sich Nachwirkungen geltend machen. Neben der starken Hyperämie des Genitalapparates, welche den Nutzen bei sexueller Neurasthenie zu verbürgen scheint, wurde eine solche der Nieren beobachtet. Da diese andererseits keinerlei Schädigung durch das Yohimbin erleiden, so fasst Verf. besonders auch die Verwendung desselben bei Albuminurie in's Auge, will aber diese Frage erst nach grösserer klinischer Erfahrung entscheiden. (Medical News *1901.* **78**, 330.) *sp*

Ein biologischer Beweis für die Herkunft des Albumen im Nephritisharn aus dem Blute.

Von Victor E. Mertens.

Den Beweis glaubt Verf. dadurch zu führen, dass durch Injection von Menschenblut beeinflusstes Kaninchenserum gegenüber menschlichem Eiweissharn ähnlich, wiewohl in etwas schwächerem Maasse, specifisch coagulirend wirkt wie gegenüber menschlichem Blutserum. (D. med. Wochenschr. *1901.* **27**, 161.)

In Wahrheit wird durch das erwähnte Verhalten nur eine nahe Verwandtschaft des Harneiweiss mit dem Bluteiweiss nachgewiesen, wie sie ähnlich zwischen Menschen- und Affenblut zu Tage tritt. *sp*

Klinische Untersuchungen über Euguform.

Von F. Ciesielski.

Euguform nennt Spiegel acetylirtes Methylendiguajakol, welches vermöge seiner feinen Vertheilung für Wundbehandlung besonders geeignet erscheint. Es ist ein grau-weisses, nahezu geruchloses, in Wasser unlösliches, staubförmiges, amorphes Pulver. Mit demselben wurden in mehreren Fällen von Lupus Erfolge erzielt, welche zu weiteren, auf eine längere Dauer sich erstreckenden Versuchen ermuthigen. Es bewährte sich ferner in der Wundbehandlung und bei verschiedenen Hauterkrankungen, während bei Ulcus durum die Erfolge meist ausblieben. In allen Fällen trat als unerwartete Nebenwirkung eine schnelle und anhaltende Beseitigung von Schmerzgefühl, Juckreiz etc. auf. So bewirkte es auch bei einer Verbrennung zweiten Grades innerhalb weniger Minuten völlige Schmerzlosigkeit. (Dermatolog. Centralbl. *1901.* **4**, No. 6.) *sp*

Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der im normalen Serum vorkommenden globuliciden Substanzen. Von Alb. Schütze und Robert Scheller. (Ztschr. Hygiene *1901.* **36**, 271.)

Ueber alimentäre Beeinflussung des osmotischen Druckes des Blutes bei Mensch und Thier. Von Franz Nagelschmidt. (Ztschr. klin. Med. *1901.* **42**, 274.)

Ueber Dymal. Von C. Kopp. (Therap. Monatsh. *1901*, Februar.)

Zur Pathologie und Therapie der Gicht. Von Wilhelm Stekel. (Wiener med. Wochenschr. *1901.* **51**, 365, 417, 474, 517.)

Ueber die Ursache der Zunahme der Eiweisszersetzung während des Hungerns. Von M. Kaufmann. (Ztschr. Biolog. *1901.* **41**, 75.)

Ueber die Grösse des Energiebedarfes der Thiere im Hungerzustande. Von Erwin Voit. (Ztschr. Biolog. *1901.* **41**, 113.)

Bestimmung der reducirenden Zucker im Blute. Von G. Meillère und Ph. Chapelle. (Journ. Pharm. Chim. *1901.* 6. Sér. **13**, 257.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Zur biologischen Bierprüfung.

Von E. Prior.

Es gelangen nicht selten in den gährungsphysiologischen Laboratorien Biere zur Untersuchung, welche neben Hefe der verschiedensten Arten auch Mikroorganismen enthalten, die in steriler Würze bei unbeschränktem Luftzutritt vornehmlich an der Oberfläche der Nährflüssigkeit wachsen und die anwesenden Hefen derart überwuchern, dass es unmöglich ist, diese rein zu cultiviren und zu charakterisiren. Zu diesen hier in Betracht kommenden Mikroorganismen gehören die Mykoderma-Arten und Säurebakterien. Nun kann man zwar durch Zusatz zur Nährflüssigkeit die Entwickelung der angeführten Mikroorganismen hemmen, ohne diejenige der Hefen erheblich zu beeinflussen, doch hat Verf. gefunden, dass der Erfolg nicht in allen Fällen sicher ist und gewisse Hefearten durch solche Zusätze ebenfalls in der Entwickelung zurückgehalten werden. Diese Nachtheile lassen sich in der Regel vermeiden, wenn man die Nährlösung, Bierwürze und dergl., in welchen die Bierabsätze cultivirt werden, mit reinem, in strömendem Wasserdampf zuvor sterilisirtem Vaselinöl 2—3 mm hoch nach der Aussaat der Zellen überschichtet.

Diese einfache Methode hat dem Verf. schon gute Dienste geleistet, und es war ihm bei Anwesenheit der erwähnten Organismen immer gelungen, die vorhandenen Hefen vor Ueberwucherung zu schützen und zur Entwickelung zu bringen, um sie alsdann nach den Methoden von Hansen weiter cultiviren und analysiren zu können. Auch zur Trennung anderer aërober und anaërober Mikroorganismen dürfte diese Methode praktisch verwerthbar sein. (Bayer. Brauerjourn. *1901.* **11**, 121.) *p*

Mineralwasser in Serbien.

Von Jos. Zd. Raušar.

Serbien ist sehr reich an Mineralwässern, die schon theilweise in dem Staats- und Stadtlaboratorium untersucht wurden. Im Lande existiren einige Bäder, die von Einwohnern häufig besucht sind. Die bekanntesten sind die von Vran, Nisch, Archandiel und Brestovač. Unter den Mineraltrinkwässern kommt der Sauerbrunnen von Bukova in den Handel und gleicht im Werthe den ausländischen Sauerbrunnen. Vor einigen Jahren ist man bei Kohlenschürfen in der Umgebung von Mladenovec, Archandelovec, in Nordserbien auf eine Mineralquelle gestossen. Dieses Wasser wurde von Prof. Lozanič analysirt und als Mineralwasser declarirt. Später hat man dort wieder eine Mineralquelle entdeckt, und diese enthält nach der Untersuchung von Dr. Marco Lecco folgende Bestandtheile in 1 l:

Freie Kohlensäure	0,7500 g	SiO_2	0,0195 g
Abdampfrückstand bei 180°	6,4130 „	Cl	1,880 „
Rückstand nach Ausglühen	6,2620 „	Gesammte Kohlensäure	3,8875 „
K_2O	0,4676 „	SO_3	Spuren
Na_2O	2,9240 „	Salpetersäure	—
CaO	0,1160 „	Salpetrige Säure	—
MgO	0,0510 „	Jod	0,00054 „
Al_2O_3	Spuren	Ammoniak	0,0065 „
Fe_2O_3	0,0100 „	Lithium	Spuren

Das Wasser hat eine Temperatur von 32,5° C. und gehört zu den alkalisch-muriatischen Sauerbrunnen, wie die von Selters, Royat und Assmannshausen. Das Wasser an der Quelle ist ganz klar, trübt sich aber später durch das ausgeschiedene Eisenoxdyhydrat. (Časopis pro průmysl chemicky *1901.* **11**, 3.) *jc*

Das Nährmedium „Hesse“ und sein Einfluss auf das Wachsthum von Tuberkelbacillen.

Von J. M. Kessler.

Das von Hesse vorgeschlagene Nährmittel für Tuberkelbacillen hat Verf. einer Prüfung unterzogen. Das Nährmittel besteht aus Kochsalz 0,5, Glycerin 30,0, Agar-Agar 10,0, Normal-Lösung von krystallisirter Soda 5,0, Nährstoff Heyden 5,0, dest. Wasser 1000; das Gemisch wird mit Ausnahme des Nährstoffes Heyden 2 Std. im Koch'schen Apparat gekocht, der Nährstoff mit heissem Wasser verrieben und dem Gemisch allmälich zugesetzt. Nach einem $^1/_4$-stünd. Kochen wurde das Nährmedium filtrirt, und es stellte eine klare, schwach milchige Flüssigkeit dar. Sich an die Methode Hesse's haltend, wandte Verf. die Modification an, dass er mit dem Untersuchungsmaterial 2 Deckgläschen bestrich, eines fixirte und färbte, das andere aber unfixirt in ein Petri'sches Schälchen mit Nährmedium mit der reinen Seite nach oben brachte. Die Wachsthumsdauer der Tuberkelbacillen auf dem Nährmedium „Hesse“ schwankte zwischen 12 Std. und einigen Tagen, wobei es sich erwies, dass in 12—18 Std. charakteristische Colonien erhalten werden. Nach 10 Std. waren sie wenig deutlich, in 8 Std. aber wurde in keinem der 75 beobachteten Fälle Wachsthum erhalten. Das deutlichste Wachsthum tritt in 24—30 Std., ein Aufhören aber in 48 Std. ein. Zur Diagnostik von tuberkulosem Material nach Biedert verband Verf. diese Methode mit der von Fenvick, indem er das Sputum in einem kleinen Kölbchen mit 10—15 ccm Wasser und 3—5 ccm $^n/_1$-Natronlauge bis zur Verflüssigung kochte, nach Absetzen in 8 Std. und Centrifugiren wurde das Untersuchungsmaterial nach Ziel gefärbt. Hervorgehoben wird, dass auf diese Weise bereits in 8 Std. sich Tuberkelbacillen finden lassen, selbst wenn das Sputum direct untersucht ein negatives Resultat ergiebt, während die Cultur auf Hesse'schem Medium länger, mindestens 12 Std. dauert. Bei Materialien, die nach Biedert nicht untersucht werden können, wie Harn, Eiter etc., ist das Nährmedium „Hesse“ sehr brauchbar. (Farmaz. Journ. *1901.* **40**, 92.) *a*

Zur Farbstoffproduction des Bacillus pyocyaneus.

Von Anton A. Christomanos.

Zur Aufklärung vorhandener Widersprüche unternommene Versuche stellen klar, dass die meist bestrittenen zwei Modificationen des Pyocyaneus wirklich existiren und sich auch morphologisch in der Agarstrichcultur unterscheiden. Ihre nahe Verwandtschaft tritt u. A. bei der Eliminirung der Phosphorsäure aus den Nährböden hervor, da alsdann beide Pyocyanin produciren. Sonst bildet Bac. pyocyaneus α keinen blauen Farbstoff, sondern nur eine blaue, rasch grün werdende Fluorescenz, während β thatsächlich Pyocyanin bildet, welches, entgegen den Angaben Thumm's, auch aus einfachen künstlichen Nährböden isolirt werden kann. Dasselbe entsteht aus einer Leukoverbindung unter dem Einflusse des Sauerstoffs auch noch in sterilisirten Culturen, wird ebenso wenig wie seine Leukosubstanz durch die Sterilisationstemperatur zerstört und kann, da es von den Bakterien reducirt wird, eine Sauerstoffquelle für dieselben abgeben. Ferner wurde festgestellt, dass der Pyocyaneus auch unter Sauerstoffabschluss gut leben und wachsen, sowie das erwähnte Leukopyocyanin bilden kann. (Ztschr. Hyg. *1901.* **36**, 258.) *sp*

Pilzfeindliche Wirkung der ätherischen Oele. Von Th. Bokorny. (Pharm. Central-H. *1901.* **42**, 172.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Bimsstein in Italien.

Von Ernst.

Auf der Insel Lipari besteht im Nordwesten ein mächtiges, ca. 1500 ha grosses Bimssteinlager, dessen Mächtigkeit von 1 bis 4 m schwankt. Es besteht aus einem Gemenge von Bimsstein und vulcanischer, leicht cementirter Asche. Das Lager zieht sich ohne Unterbrechung hin, indem es sich den Unebenheiten des Bodens anpasst. Der Boden ist noch von zwei anderen vulcanischen, nicht verwendbaren, 4—8 m dicken Schichten überdeckt. Der Abbau erfolgt in primitivster Weise durch Stollenbetrieb. Es sind 200—220 Gruben vorhanden, von denen $^2/_3$ nur vom Mai bis October, der Rest das ganze Jahr bearbeitet werden. Die Production betrug 1890 ca. 15 000 t und wird jetzt ca. 80 000 t ausmachen. Der geförderte Bimsstein wird nach Farbe, spec. Gewicht, Stückgrösse geschieden; ein Theil wird in Lipari gefeilt und gedreht, die Abfälle zu Pulver zerkleinert. Der Bimsstein kommt in 16 Sorten auf den Markt. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 146.) *u*

Der Ekströmsberg oder Pidjastjocko.

Von Svenonius.

28 km westlich von den bekannten Erzbergen Kirunavara-Luossavara (Norrbotten) liegt noch ein wenig bekanntes Eisenerzfeld in 1013 m Meereshöhe, dessen Hauptmasse erst 1895 entdeckt wurde. Von dem Bach Rattekjok aus geht die Erzzone durch einen Vorberg (Pidjas-Välkomma), dann an der Südostseite durch den sog. Svakan in den südwestlichen Abfall des Pidjastjocko. Südöstlich liegen Rotheisensteine, nordwestlich vom Rattekjok Magneteisensteine. Nebengesteine sind Syenit, Granit, Grünstein. Erstere treten unmittelbar neben der Erzzone auf, die Granitmassen im Osten und Westen vom Pidjastjocko, Grünsteine kommen nur in kleinen Partien vor. Die Magnetite halten im Mittel 60,86 Fe, 1,6 P; die Rotherze 60,94 Fe, 1,03 P. Der Titangehalt scheint ganz unbedeutend zu sein. Man hat im mittleren Feldestheile eine Erzfläche von 40—50 000 qm festgestellt. (Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 108.) *u*

Gahnit von der Kupfergrube Snuggen in Helsingland (Schweden).

Von Herman Hedström.

Der genannte Ort ist eine neue Fundstelle des Gahnits in Schweden. Das Mineral ist im Quarz eingewachsen und tritt mit Schwefelkies, Kupferkies und Magnetkies zusammen auf. Die Analyse zeigte im Durchschnitt von zwei unter sich übereinstimmenden Analysen: 55,85 Proc. Al_2O_3, 9,44 Proc. Fe_2O_3, 32,11 Proc. ZnO, 2,47 Proc. MgO, 0,12 Proc. SiO_2 (Verunreinigung von beigemischtem Quarz) und Spuren von Kalk. Dies stimmt sehr gut mit der Formel:

$$Fe_3O_4 + 10\,FeAl_2O_4 + 44\,ZnAl_2O_4 + 7\,MgAl_2O_4$$

überein. (Geolog. Förening in Stockholm Förhandl. *1901.* **23**, 42.) *sn*

Die Kohlenfelder von Victoria.

Von James Stirling.

Vor 10 Jahren musste die Colonie alle ihre Kohle importiren; jetzt steht eine Fläche von ca. 3000 engl. Quadratmeilen mit einer Mächtigkeit von 1,5—1,8 m von guter Schwarzkohle zur Verfügung; die Production beträgt bereits 1 700 000 t. Die Kohle kommt im mittleren Jura vor. Im Durchschnitt enthält die Kohle 4,1 Proc. Wasser, 25,36 Proc. flüchtige Kohlenwasserstoffe, 54,61 Proc. Kohlenstoff, 3,8 Proc. Asche. Verf. schätzt den Kohlenvorrath der bis jetzt erschlossenen Gebiete auf 200 Mill. t. Im Eocän, Miocän, Pliocän kommt massenhaft Braunkohle vor, deren Mächtigkeit durch Bohrungen bis zu 90 m festgestellt worden ist. Die Zusammensetzung der Braunkohle ist: 66,07 Proc. Kohlenstoff, 24 Proc. Sauerstoff, 5,01 Proc. Wasserstoff, 1,30 Proc. Stickstoff, 0,17 Proc. Schwefel, 3,45 Proc. Asche. Diese Kohle lässt sich gut briquettiren. In Bezug auf den Vorrath giebt der Verf. für das Latrobethal ungeheure Zahlen an. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 151.) *u*

Lagerstätten der Kupfererze. (Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 108.)

Die Schwefellager von Etrofu. Von W. H. Crawford[15]). (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 212.)

Die Asphaltlager von Venezuela. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 303.)

[15]) Chem.-Ztg. *1901.* **25**, 241.

12. Technologie.

Die Verwendung technischer Milchsäure zur Kunsthefe-Bereitung.

Von M. Bücheler.

Bei Ersatz der Pilzsäuerung des Hefegutes durch Zugabe technischer Milchsäure gebührt dem möglichsten Freihalten des Hefegutes von Mikroorganismen eine höhere Bedeutung als der lösenden Wirkung der Säure auf die Eiweisskörper. Die bisher in Fachblättern veröffentlichten Versuche zur Kunsthefeführung mit technischer Milchsäure wurden meist nicht von diesem Gesichtspunkte ausgeführt. Nach vielen Erfahrungen hat sich folgende Arbeitsweise mit 24-stünd. Hefe am besten bewährt: Das Hefegut wird wie gewöhnlich gemaischt und einer 1—2-stündigen Verzuckerung überlassen, Temperatur 62,5—60° C.; hierauf wird alsbald mit dem Kühlen des Hefegutes begonnen und sofort auch das nöthige Quantum Milchsäure zufliessen gelassen. Bei 30—32,25° C. angelangt, erfolgt die Zugabe der Mutterhefe direct aus dem Gährgefäss mit Umgehung des Mutterhefeeimers. Die Hefe wird nun vollends abgekühlt und bei einer den jeweiligen Verhältnissen der Brennerei entsprechenden Temperatur der Gährung überlassen. Die zur Führung 24-stündiger Kunsthefe erforderliche Milchsäuremenge beträgt auf Hefegefässe von 1000 l Gährbottichraum in minimo 500, in maximo 700 ccm der 50-proc. technischen Säure. Hierbei wird im Hefegut ein Säuregehalt zwischen 1 und 1,4° erzielt. Eine Schädigung der Malzenzyme wird nach den praktischen Erfahrungen des Verf. durch einen Zusatz technischer Milchsäure nach vollendeter Zuckerbildung des Hefegutes bei 60° nicht hervorgerufen, wohl aber bedeutet die bei der genannten hohen Temperatur erfolgte Ansäuerung mit dem als erforderlich erkannten Säurequantums einen Schutz gegen Infection. Unbefriedigende Resultate ergaben des Verf. Versuche, binnen 48-stünd. Gährfrist die mit technischer Milchsäure angestellten Kartoffelmaischen zu vergähren. Die da und dort beliebte Combination von Pilzsäuerung und Zusatz technischer Milchsäure bei der Kunsthefe-Bereitung kann als rationelles Verfahren zur täglichen Anwendung nicht empfohlen werden und wird nur da angezeigt sein, wo in Folge eines Versehens oder sonst irgend eines Umstandes die Pilzsäuerung die erforderliche Säuremenge nicht zu schaffen vermochte. (Ztschr. Spiritusind. *1901.* **24**, 98.) ρ

Naudet's Diffusionsverfahren.

Von Naudet.

Verf. schildert in sehr weitläufiger Weise die Vorzüge seines Verfahrens, das bekanntlich in der Herstellung einer zwangsläufigen und continuirlichen Saftcirculation mittels einer Centrifugalpumpe besteht, und berechnet auf Grund von Vergleichsversuchen *(die sich auf zwei verschiedene Campagnen stützen, also keineswegs unangreifbar sind. D. Ref.)*, dass die Anlage bedeutenden Nutzen bringt und sich gleich im ersten Jahre bezahlt macht. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 558.)

Die Arbeit mit Circulationspumpen ist keineswegs eine neue Erfindung, sondern wurde in Oesterreich schon vor 25 Jahren ausgeübt und zuletzt 1889 von Jelinek und Taussig versucht; sie hat sich aber nicht dauernd bewährt, und auch Naudet dürfte ihre Vortheile überschätzen. λ

Neues Verfahren zur Zuckerfabrikation.

Von Delemer.

Das wesentlich Neue und Vortheilhafte dieses Verfahrens besteht darin, dass die Rübenschnitte unter Zusatz geschwefelten Saftes in einen groben Brei verwandelt werden, den man durch Maceration und Verdrängung in besonderen Apparaten in der Kälte total entzuckert. Den Saft lässt man mittels eines Gemenges von Eisstücken und Chlorcalcium gefrieren, centrifugirt ihn vom Eise ab, behandelt ihn in der Wärme mit Kalk, Baryt, Kohlensäure und Magnesiumsulfat, concentrirt ihn durch auf die Oberfläche fallende strahlende Wärme in einem einzigen Bassin von 4 m Höhe und 50 m Durchmesser und erhält so continuirlich sämmtlichen Zucker in absolut reinen candisgrossen Krystallen, während die Melasse unten abfliesst. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 606.)

Ueber diese „grossartige", hier nur in kurzen Zügen wiedergegebene „Erfindung" wird man sich nicht sehr wundern können, da unwissende Projectenmacher in allen Ländern zu finden sind und nie aussterben. λ

Fortschritte in der Zuckerfabrikation.

Von Besson.

Zur Saftreinigung empfiehlt Verf. Calciumcarbid und weiterhin Oxalsäure in geringem Ueberschusse nebst gepulvertem Magnesium und Zink, „oder noch besser Ammoniak in Pulverform" (!!); die Concentration soll ganz oder grösstentheils durch Gefrieren erfolgen. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 616.)

Versuche, Zuckersäfte durch Ausfrieren zu concentriren, wurden schon vor 100 Jahren und seitdem wiederholt angestellt und längst als aussichtslos befunden, da der Zucker mit ausfriert; die Saftreinigung mit Calciumcarbid hat schon vor einigen Jahren Rivière erfunden und wollte das Acetylen gleich zur Fabriksbeleuchtung verwenden! λ

Löslichkeit der Magnesia in Zuckersäften.

Von Pellet.

Pellet verweist darauf, dass diese Löslichkeit in übersaturirten Säften und die Rolle einer bestimmten Alkalität als Gegenmittel, wie sie Herzfeld sowie Andrlik neuerdings feststellten, ihm schon 1878 bekannt war, und dass er ihrer auch in seinen Publicationen Erwähnung that. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 12.) λ

Ueber physikalische Eigenschaften der Zuckersäfte.

Von Claassen.

Verf. bespricht in übersichtlicher Weise den Einfluss der specifischen Wärme und der Viscosität der Zuckersäfte auf die Fabrikation unter Hinweis auf seine früheren ausführlichen Arbeiten und unter besonderer Hervorhebung jener Punkte, die auf die Nothwendigkeit weiterer Forschungen hindeuten. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 512.) λ

Transport der ausgelaugten Schnitte zu den Pressen.

Von Beil.

Diesen Transport bewirkt Forstreuter durch eine besonders construirte Pumpe, die betriebssicher, einfach zu bedienen und für grössere Anlagen nicht theurer als der übliche Bagger ist, auch nur geringen Kraftaufwand erfordert; die in Schwanebeck aufgestellte Anlage hat sich vorzüglich bewährt und die Schnitte sogar 270 m weit bis in die Schnittebassins geschafft. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 453.) λ

Krystallisation in Bewegung.

Von Horsin-Déon.

Verf. hat sich das Patent Méhay's von 1868 verschafft und stellt fest, dass Méhay das in den Raffinerien längst bekannte „Schlagen" der Füllmassen auch auf die (auf Fadenprobe eingekochten) Nachproductenfüllmassen der Rohzuckerfabriken anzuwenden versuchte; er empfahl, die Masse mittels eines zum Theil aus ihr herausragenden horizontalen Rührwerkes fortdauernd oder zeitweilig durchzurühren und mit Luft zu durchsetzen (aérage) und sie dann bei 35—40° in Reservoirs abzufüllen und wie üblich auskrystallisiren zu lassen; man soll viel rascher als sonst zum Ziele kommen und viel mehr Zucker erhalten. (Sucr. indigène *1901.* **57**, 354.)

Die Schlussfolgerung Horsin-Déon's, dass hiernach Méhay zuerst Versuche mit der „Krystallisation in Bewegung" gemacht habe, ist ganz hinfällig, denn von einer solchen kann man bei Méhay's Versuchen (Vorschlägen?) gar nicht sprechen; das blosse Umrühren, sowie die „aérage" war aber schon längst vor 1868 bekannt, und letztere empfahlen z. B. Darcet und Alluaud 1812. λ

Nachproducten-Arbeit nach Dufay-Lambert.

Von Horsin-Déon.

Verf. beschreibt dieses bereits früher empfohlene und neuerdings von Lambert verbesserte Krystallisationsverfahren für II. Product und glaubt, dass sich dessen Einführung in vielen Fällen als vortheilhaft und lohnend erweisen wird. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 546.)

Da das Krystallisiren 5 Tage dauert, ein bedeutender Raum für die vielen Gefässe erforderlich ist und die Reinheit von ca. 75 nur bis ca. 62 sinkt, so scheinen wirklich durchgreifende Vorzüge des Verfahrens nicht vorhanden zu sein. λ

Moderne Kalköfen.

Von Ehrenstein.

Allen Ansprüchen des Betriebes dürfte zur Zeit am besten der sogen. Khern'sche Ofen in der Modification Faber-Aderstedt entsprechen; die Kalksteine werden auf 150 mm, der Koks auf 50 mm Grösse zerschlagen, passiren eine Siebvorrichtung und gelangen dann in den Ofen, aus dem der gare Kalk unten automatisch durch einen beweglichen Rost (wie bei Langen's Glühofen) abgezogen wird. Der Ofen arbeitet ganz gleichmässig und ungestört, erfordert auf 100 Kalk nur 6—7 Proc. Kokszusatz und giebt (mit nur 2 Mann in der Schicht) jederzeit völlig garen Kalk und Kohlensäure von 40 Proc. Der Khern-Ofen kann auch für directe Steinkohlen-Zwischenschüttung ausgeführt werden, und zwar so, dass er rauchlos functionirt. Als Generatorofen ist der ovale Ofen Mendheim's zu empfehlen, der die Anwendung von Braunkohle gestattet, doch ist Betrieb und Bedienung nicht so ganz einfach. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 532.) λ

Herstellung alkalischer Rohzucker.

Von Otto.

Die nach den neuen Handelsusancen erforderliche Herstellung solcher Zucker ist in der Regel bei richtiger Handhabung der Diffusion, Scheidung und Saturation sehr wohl möglich, während bei Verarbeitung unreifer, zersetzter oder abnormer Rüben ein kleiner Zusatz von Aetznatron zum Dicksafte empfehlenswerth ist; die Erhaltung einer geringen Phenolphthaleïn-Alkalität (0,06) in den Abläufen und Nachproducten liegt auch sehr im Interesse des eigenen Betriebes, da solche Producte niemals Zersetzungen, sogen. Schaumgährung etc. zeigen. — Herzfeld schliesst sich diesen Ausführungen an und empfiehlt gleichfalls Natronlauge; Zscheye ist der Ansicht, dass anhaltende und genügende Erhitzung des Diffusionssaftes, innige und andauernde Kalkeinwirkung und regelmässige Bestimmung des Kalkgehaltes der Dicksäfte und der Alkalität der Füllmassen die Erreichung des angestrebten Zieles verbürgen. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 453.) λ

Milchsäure in Rübenmelassen.

Von Weisberg.

Den Angaben von Tollens gemäss hat Verf. auch in französischen Melassen Milchsäure als spurenweisen Bestandtheil nachweisen können. (Bull. Ass. Chim. *1901.* **18**, 545.) λ

Die Zuckerfabrik Tyrnau.

Von Lippmann.

Verf. giebt eine kurze Beschreibung dieser (in Ungarn gelegenen) 1900/1901 neu erbauten und auf eine tägliche Verarbeitung von 20000 Mtr.-Ctr. Rüben eingerichteten Fabrik; der bisherige Betrieb daselbst hat auf 100 Mtr.-Ctr. Rüben nur etwa 50 kg Dampf erfordert, was als ganz hervorragende Leistung zu bezeichnen ist. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 402.)

Analoge Resultate sind auch in Fabriken Deutschlands und Italiens erzielt worden, die von deutschen Maschinenfabriken eingerichtet wurden. λ

Zersetzlichkeit des Melassenfutters.

Von Gonnermann.

Als Ursache der Zersetzungen und Rückgänge ist wohl allein die saure Reaction der Melassen oder der Aufsaugematerialien zu betrachten; durch rechtzeitigen Zusatz von Alkali (z. B. Kalkzusatz nach Stutzer) kann sie voraussichtlich in billigster Weise dauernd bekämpft werden. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 457.) λ

Ueber japanische Gerbmaterialien.

Von Paul von Schroeder.

Die Untersuchung der japanischen Gerbmaterialien bietet deswegen ein gewisses Interesse, weil die Flora Japans zum Theil mit der von Nordchina bezw. Kiautschau übereinstimmt. Nach Nishimura werden folgende einheimische Gerbmaterialien in Japan verwendet: Kashiwa, Eichenrinde, von Chichibu mit ca. 15 Proc. Gerbstoff, von Jashiu oder Skinostsuke mit 11 Proc. Gerbstoff, von Oshiu mit 12—14 Proc. Gerbstoff, Nobune, eine Wurzelrinde, mit 7 Proc. Gerbstoff, welche dem Leder eine sehr rothe Farbe giebt, Valonea oder Dungori mit 20 Proc. Gerbstoff und Dokuye, ein Nebenproduct der japanischen Holzschuhfabrikation, mit 18 Proc. Gerbstoff, ebenfalls das Leder roth färbend. Die Analyse der verschiedenen Producte nach der Hautpulvermethode hat Folgendes ergeben: Kashiwa, die Rinde der japanischen Kaisereiche, Quercus dentata:

Herkunft	Chichibu	Jashiu	Oshiu
Wasser	14,50 Proc.	14,50 Proc.	14,50 Proc.
Gerbende Substanz	14,64 „	10,76 „	13,96 „
Lösliche Nichtgerbstoffe	3,55 „	2,93 „	3,74 „
Unlösliches	67,31 „	71,81 „	67,80 „

Nobune, Wurzelrinde von Platycarya strobilacea, Fam. Juglandaceae, die chinesisch-japanische Zapfennuss: Wasser 14,50 Proc., gerbende Substanz 15,61 Proc., lösliche Nichtgerbstoffe 2,82 Proc., Unlösliches 67,07 Proc. Dokuye, Rinde von Aleurites cordata, Fam. Euphorbiaceae: Wasser 14,50 Proc., gerbende Substanz 21,56 Proc., lösliche Nichtgerbstoffe 6,25 Proc., Unlösliches 57,69 Proc. Dungori (Valonea), Fruchtbecher von Quercus serrata: Wasser 14,50 Proc., gerbende Substanz 21,60 Proc., lösliche Nichtgerbstoffe 9,02 Proc., Unlösliches 54,88 Proc. (D. Gerber-Ztg. *1901.* **44**, No. 6, 8, 9, 12, 14.) π

Thansha, ein Gerbstoff.

Das in Burma bisher nur zum Verfälschen des Catechu benutzte Extract der Rinde des Thanbaumes, sog. „Thansha" soll ein werthvoller Gerbstoff sein. (Ledermarkt *1900.* **22**, No. 99, 5.) π

Zur Theorie des Gerbprocesses.

Von Paul von Schroeder.

Verf. schliesst aus dem Schmelzpunkt und der inneren Reibung von Gelatine, welche mit Formalin behandelt (gegerbt) wurde, dass bei der Formalingerbung nicht nur physikalische, sondern auch chemische Vorgänge eine Rolle spielen. (Wiss.-techn.Beil.d.Ledermarkt. *1901.* **2**, 11, 17.) π

Ueber Verschlechterung von Gerbebrühen.

Die Verschlechterung der Brühen rührt her meistens von der Wiederverwendung zum Auslaugen des frischen Gerbmaterials, nachdem sie in der Gerberei gebraucht sind. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Brühen mittels des Barkometers giebt dann keine Anhaltspunkte mehr für den Gehalt an gerbender Substanz. (Ledermarkt *1901.* **23**, No. 3, 11.) π

Ein Versuch über den Verlust an Gerbstoff durch Zerstörung während der Gerbung.

Von V. Bögh.

Der Verlust an Gerbstoff bei einem in 3 Sätzen gegerbten Sohlleder wurde analytisch verfolgt und zu 19 Proc. der an die Haut abgegebenen Menge Gerbstoff festgestellt. (Wiss.-techn. Beil. d. Ledermarkt. *1901.* **2**, 21, 25.) π

Die Chromgerbung mit Bicarbonat.

Von Alois Wünsch.

Das patentirte Verfahren von Emile Maertens zur Gerbung von Leder mit Chrombicarbonat wird ungünstig beurtheilt. (Ledermarkt *1901.* **23**, No. 13, 13.) π

Brüchiges Oberleder.

Der Grund des Brüchigwerdens von Oberleder kann schon im Aescher liegen, wenn Fäulnissstoffe sich anhäufen oder ätzende Substanzen, wie Soda, mit verwendet werden, ferner in der Beize, wenn dieselbe ungeeignet oder zu schwach zusammengesetzt ist, um den Kalk zu lösen, oder im unrichtigen Eintreiben in die Lohe. Die Eintreib-Farben dürfen weder zu viel Säure, noch zu viel Gerbstoff enthalten. Ein ungenügendes Auswaschen des fertigen Leders nach der Gerbung kann ebenfalls sehr leicht ein Brüchigwerden der Narbe herbeiführen, und ein mangelhaftes Einfetten mit ungeeigneten Schmiermitteln kann diesen Fehler begünstigen. (D. Gerber-Ztg. *1901.* **44**, No. 13, 14.) π

Reinigen von ausgeharztem Leder.

Von W. Eitner.

Durch Behandeln mit Alkohol lässt sich der harzige Ausschlag auf Leder leicht entfernen. (Gerber *1901.* **27**, 45.) π

Fabrikation von Kunstleder.

Von B. Kohnstein.

Als Material der Kunstleder-Fabrikation dienen die dünnen Spalte, Falzspähne vom Handfalzen und Lederschnitzel von der Falzmaschine, als Bindemittel wird eine Mischung von Dextrin, Mehl und Wasser verwendet. Das Rohmaterial wird sortirt als innere und obere Füllmasse und Deckplatte und vor der Verarbeitung gleichmässig durchfeuchtet, in Formen von 40—50 cm im Quadrat in geeigneter Weise über einander geschichtet, zwischen jede Schicht wird das Klebemittel gestrichen. Die so entstehenden Lederkuchen werden gepresst, rasch in kalter, windiger Luft getrocknet, auf der Bandmesserspaltmaschine gespalten und nach dem Versehen mit Deckplatten von dünnen Spalten unter hohem Druck mehrfach gewalzt. (Gerber *1901.* **27**, 73.) π

Ueber das Bleichen von Leder.

Von Alois Wünsch.

Das einfachste Mittel zum Erzielen einer helleren Farbe des Leders ist die Nachbehandlung mit warmen Sumachbrühen, welche besonders bei zu färbenden Ledern angewendet werden. Auf Unterledern etc. kann eine weisse Fällung aus Bleizucker und Schwefelsäure erzeugt werden; von letzterer darf kein Ueberschuss vorhanden sein. Ein Bleichen mit Schwefelsäure allein und nachheriges Auswaschen derselben mit Natronlauge ist praktisch nicht ausführbar, da auch ein geringer Ueberschuss der letzteren schädlich wirkt. (Ledermarkt *1901.* **23**, No. 12, 7.) π

Verlegenes Leder.

Schimmliges Sohlleder muss zunächst gründlich nachgetrocknet, dann mit hellem Lohstaub eingestreut und letzterer nach einiger Zeit mit dem Schimmel abgebürstet werden. Zuletzt bürstet man mit etwas Weizenkleie und Talcum. Schwarzes Leder mit Schimmel wird abgewaschen und abgeölt, bei braunem Leder wird der Schimmel auf der Narbenseite einfach abgerieben, die Fleischseite leicht nachblanchirt und mit neuer Seifenschmiere versehen. Bei ausgeschlagenen Ledern muss das verharzte Fett durch Lösungsmittel entfernt werden. (Gerber-Courier *1901.* **42**, No. 1.) π

Rohzucker-Mischmaschine. Von Lefèvre. (Sucr. indigène *1901.* **57**, 364.)

Centrifugen mit grosser Füllung. Von Joerning. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 393.)

Die Schnellgerbung. Von A. F. Diehl. (D. Gerber-Ztg. *1900.* **43**, No. 147, 148.)

Chromgares Riemenleder. Von Jos. Jettmar. (D. Gerber-Ztg. *1900.* **43**, No. 150.)

Anwendung des Formaldehyds zu Gerbereizwecken. (Ledermarkt *1901.* **23**, No. 2, 7.)

Fehler des Leders. (Ledermarkt *1901.* **23**, No. 5, 11.)

Die Bereitung von Leder für gewerbliche Zwecke. Von H. R. Procter. (Ledermarkt *1900.* **22**, No. 94, 19.)

Das Gerben von genärbtem und Spaltleder in Amerika. (Ledermarkt *1900.* **22**, No. 97, 7.)

Fabrikation von Militärleder. (D. Gerber-Ztg. *1900.* **43**, No. 152.)

Chromkalbleder. Von Jos. Jettmar. (Ledermarkt *1900.* **22**, No. 99, 3.)

Chromlackleder. Von Jos. Jettmar. (D. Gerber-Ztg. *1901.* **44**, No. 20.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Ein neuer brauner Lederfarbstoff.

Von Jos. Jettmar.

Die Verwendung des Coriphosphins O der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. wird ausführlich beschrieben. (Ledermarkt *1900.* **22**, No. 96, 12.) π

Neue Farbstoffe.

Direct färbende Farbstoffe: Columbiaviolett R der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin; Plutoschwarz CR, Benzobraun RC und D3G extra der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld; Diamineralbraun G und Diaminschwarzgrün N der Farbenfabrik Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.; Dianilschwarz T und Dianiljaponin G der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Triazolviolett B von K. Oehler,

Offenbach; Naphthaminbraun R2B und 6B der Farbenfabrik Kalle & Co., Biebrich a. Rh.; Clayton-Gelb G der Clayton Aniline Company Ltd. in Manchester.

Basische Farbstoffe: Indolblau R der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin.

Beizenfärbende Farbstoffe: Säurealizaringranat R der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Chrompatentschwarz DG und DGG der Farbenfabrik Kalle & Co., Biebrich a. Rh.; Diamantschwarz FB der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Sauer färbende Wollfarbstoffe: Cyperblau R und Cypergrün B der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin; Periwollblau B der Farbenfabrik Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.; Wollblau der Farbenfabrik Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

Fortschritte auf dem Gebiete der Baumwollgarn-Färberei.

In erster Linie wird die elektrische Bleiche besprochen, die nach Darlegung der Verf. noch nicht allgemein die Verbreitung gefunden habe, die vor einigen Jahren hätte angenommen werden können. Die praktischen Vortheile der elektrischen Bleiche bestehen nur in dem Bleichen mit unterchlorigsaurem Natrium, das man sich aber auch ebenso gut aus Chlorkalk bereiten kann. Unbedingte Vortheile bietet die elektrische Bleiche natürlich dort, wo Wasserkräfte die elektrische Kraft übermitteln können. Die meist angewendeten Vorrichtungen zum elektrolytischen Bleichen geben alle sehr gute Resultate und haben sich alle bereits in der Praxis bewährt. — Das Bleichen in Cops, das neuerdings auch stärker in den Vordergrund tritt, kann auf jedem beliebigen Copsapparat ausgeführt werden, nur muss der Apparat durch Verbleien entsprechend widerstandsfähig gemacht werden. Das Bleichen von Cops geht viel sicherer und einfacher vor sich als das Färben, jedoch besteht die eine grosse Schwierigkeit, dass unbedingt reines, klares Wasser zur Verfügung stehen muss. Ist dies nicht der Fall, so nützt der beste Apparat nichts, denn die Cops kommen immer ungenügend klar aus dem Apparat. Selbst bei verhältnissmässig gutem Wasser hat es sich schon erforderlich gezeigt, die Bleichflotte wie das Spülwasser erst eine kleine Filterpresse passiren zu lassen. Zum Bleichen von Cops dient in allen Fällen unterchlorigsaures Natrium, das theils auf elektrolytischem Wege, theils aus Chlorkalklösung bereitet wird.

Bezüglich des Färbens auf mechanischen Apparaten wird ausgeführt, dass das Färben auf diesen in dem letzten Jahre grosse Fortschritte gemacht hat, einerseits dadurch bedingt, dass vielfach Strangwaare auf dem Apparat von Obermaier gefärbt wird, andererseits auch durch Einführung der neueren direct färbenden Schwefelfarbstoffe, wie Immedialschwarz, für welche specielle Apparate aus Eisen construirt werden. Neben dem Apparat von Obermaier wurden der Apparat der Zittauer Maschinenfabrik, sowie die sonstigen verschiedenen Systeme besprochen.

Mercerisiren. Das Mercerisiren von Garn hat in einzelnen Industrien abgenommen, weil vielfach statt im Strang, im Stück mercerisirt wird und das Mercerisiren von Geweben sich verhältnissmässig viel billiger stellt. Beim Garn-Mercerisiren ist die wichtige Neuerung eingetreten, dass nicht nur Maccogarne, sondern von einzelnen auch amerikanische Garnsorten benutzt werden. Der Glanz ist wohl etwas zurückstehend, aber nicht so wesentlich, dass die Waare nicht ebenfalls einen ganz guten Handelsartikel abgeben würde.

Neue Farbstoffe. Bezüglich der neuen Farbstoffe wird erwähnt, dass die Schwefelfarbstoffe eine grosse Wichtigkeit erlangt haben, und dass neben Immedialschwarz, welches eine ausserordentlich starke Anwendung findet, in neuerer Zeit Katigenschwarz und Schwefelschwarz in den Handel kommen, die in Schönheit wohl etwas zurückstehen, aber für billiges Schwarz ebenfalls zur Geltung kommen. Ebenso stark wie Immedialschwarz führt sich auch Immedialblau ein, und zwar ausschliesslich nach dem Dämpfverfahren, welches sehr leicht ausführbar ist. Neben diesen wird noch Katigengrün 2B erwähnt, welches sehr lebhafte, echte grüne Töne liefert. Zum Färben der Schwefelfarbstoffe wurden verschiedene neue Methoden zum Patent angemeldet, aber als beste hat sich die Methode mit Schwefelnatrium bewährt.

Von den sonstigen Neuheiten auf dem Farbstoffgebiete sind als wesentlich die verschiedenen Benzoechtscharlach zu erwähnen, ferner die neue Nachbehandlungsmethode mit Solidogen. Die letztere ist mehr vom theoretischen, als vom praktischen Standpunkt wichtig, denn die Anwendungsmöglichkeit ist vorläufig noch eine geringe. Am besten kommt sie noch bei entwickeltem Primulin zur Geltung, da durch die Nachbehandlung ein lebhafteres Roth erzielt wird. (Oesterr. Wollen- u. Leinen-Ind. *1901*, 122.) *x*

Ein neuer Farbstoff. Von Chr. Brandt. Orisphosphin O der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Ledermarkt *1901*. **23**, No. 13, 11.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Versilberte Platten gegenüber Kupferplatten.

Von Edward Halse.

Verf. hat Versuche im Grossen angestellt auf einer Goldgewinnungsanlage im Remedios-District, Antioquia, Columbia, um einen Vergleich der Wirksamkeit von elektrisch versilberten Platten gegenüber den gewöhnlichen Kupferplatten zu gewinnen. Das Erz ist quarzig, mit 1 bis 5 Proc. Sulfiden, hauptsächlich Pyrit, mit etwas Bleiglanz und Blende; verändertes Granitgestein bildet ebenfalls manchmal einen Theil der Gangart. Das Erz enthält Freigold, der grössere Theil der Edelmetalle steckt aber in den Sulfiden, namentlich der Bleiglanz ist hoch goldhaltig. Ab und zu kommt auch Arsenikalkies vor. Bei den Versuchen wurden sorgfältig aus einander gehalten die Goldmengen, die im Pochtrog, auf den Platten, im Quecksilberfänger, den Blankets und der Arrastra gewonnen wurden. Nach eingehender Beschreibung der Einrichtung giebt Verf. folgende Zusammenstellung in Proc. des Goldausbringens:

	Kupferplatten.	Obere Platten versilbert, untere Kupfer.	Versilberte Platten allein.
Pochtröge (cajones)	15,46	14,99	20,97
Platten (placas)	53,98	66,76	69,17
Quecksilberfänger (trampas)	5,74	2,65	1,76
Blankets (panos)	12,18	3,97	1,80
Arrastra	12,64	11,63	6,80
	100,00	100,00	100,00

Oberhalb der Blankets wurden also im ersten Falle 75,175 Proc., im zweiten Falle 84,398 Proc., im letzten 91,89 Proc. erhalten. Auf den versilberten Platten wurde also mehr als 15 Proc. gegenüber den Kupferplatten gewonnen. Der Goldverlust entsteht dadurch, dass eine Menge Gold über die Platten geht, ohne amalgamirt zu werden. Durch häufiges Waschen der Platten mit verdünnter Cyankaliumlösung geht dieser Verlust auf ein Minimum herunter; dieses Mittel verursacht aber andere Nachtheile, ein Ablösen des Amalgames und chemischen Verlust durch Auflösung von Gold. Kupferplatten brauchen mehr Quecksilber, trotzdem beläuft sich der absolute Goldverlust bei Verwendung von Kupferplatten auf 5—10 Proc. des ausgebrachten Goldes. Auf Silberplatten ist die Feinheit des gewonnenen Goldes eine höhere. Verf. giebt noch Vorschriften für die Versilberung. Die Kosten für versilberte Platten sind zwar höher, die Ausgabe wird aber ausgeglichen durch Ersparniss an Arbeit und Beaufsichtigung. (Eng. and Mining Journ. *1901*. **71**, 210.) *u*

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber die Elektrolyse von Phenol bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren.

Von H. Zehrlaut.

Nernst hatte darauf hingewiesen, dass man es in der Hand habe, Ionen mit verschiedenem Drucke, je nach dem Potentiale, entweichen bezw. auf Nichtelektrolyten einwirken zu lassen. Da noch kein Beispiel für die Reaction von sich entladenden Halogenen unter diesen Bedingungen vorlag, so untersuchte Verf. deren Einwirkung auf Phenol, indem er die Beziehungen feststellte, die zwischen dem Potentiale und dem Drucke herrschen, mit dem ein abgeschiedenes Ion Chlor, Brom oder Jod auf Phenol reagirt. Er fand, dass die Chlorsubstitution des Phenols in verdünnter, saurer Lösung nicht eintritt, weil das Phenol bereits bei einem Potentiale von 0,882 V. oxydirt wird, dass ebenso wenig eine Jodirung in saurer Lösung sich beobachten lässt, das Jod sich vielmehr bei dem seiner Entladung entsprechenden Potentiale ohne Einwirkung auf das Phenol abscheidet, obwohl hier der Eintritt einer Oxydation ausgeschlossen ist, dass bei Anwendung von Brom endlich die Oxydation der früher eintretende Vorgang ist und es deshalb aus normaler Lösung weder frei noch substituirend sich abscheidet. Eine Bromirung kann aber doch eintreten, wenn man die normale Bromwasserstoffsäure durch eine mehrfach normale ersetzt. (Ztschr. Elektrochem. *1901*. **7**, 501.) *d*

Ueber die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure. Von Jos. Siegrist. (Ztschr. anorg. Chem. *1901*. **26**, 273.)

16. Photochemie. Photographie.

Das Grünfilter und die Rothdruckplatte.

Von A. Miethe.

Bei der Herstellung von Dreifarbendruck-Negativen bieten sich die grössten Schwierigkeiten nicht, wie man erwarten sollte, bei der Blaudruckplatte, sondern bei der Rothdruckplatte, d. h. derjenigen Platte, welche hinter einem Grünfilter exponirt werden muss. Der Grund hierzu ist nicht in der Druckfarbe, sondern in dem Grünfilter zu suchen. Es folgt eine Klarstellung der theoretischen Regeln für die Herstellung des Grünfilters. Die Absorptionscurve des Grünfilters muss so beschaffen sein, dass es die gelb-grünen Strahlen im Verhältniss zu den blau-grünen Strahlen stark drückt. Wenn man also, wie es zumeist geschieht, das Grünfilter aus einem blau-grünen und einem gelben Farbstoff zusammensetzt, so muss man in dem Gemisch das Grün erheblich vorherrschen lassen und eine Absorptionscurve zu erreichen suchen, welche ihr Minimum etwa in der Nähe der Wellenlänge 520 besitzt und von da aus schnell bis 600 ansteigt und andererseits wieder, und zwar noch schneller, bis zur Wellenlänge 500 $\mu\mu$ sich erhebt. Die käuflichen Farbenfilter, die gewöhnlich zu viel gelbes Licht hindurch lassen, können verbessert werden, indem man sie mit einer Gelb absorbirenden Schicht, z. B. mit einer entsprechend starken Lösung von Brillantsäuregrün, combinirt. (Ztschr. Reprod.-Techn. *1901*. **3**, 22.) *f*

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