Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 27. April 1901. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 34.) No. 15. 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).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber ein neues Verfahren, farblose Kohlenstoffverbindungen auf Lichtabsorption zu prüfen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Joh. Pinnow.

Bei den Versuchen des Verf. hat sich herausgestellt, dass Substanzen, welche notorisch vom Lichte verändert werden, das Fluorescenzlicht von β-Naphthylamin, Anthracen, Chininbisulfat, Acridinsulfat (oder -bisulfat?) und Fluoresceïn oder von einigen dieser Verbindungen herabsetzen. Andererseits zersetzen sich Verbindungen im Lichte, welche die Fluorescenz verminderten. Das auf diese Erscheinung gegründete Verfahren lässt sich durch die Worte skizziren: Nicht das ganze Spectrum wird auf sein Absorptionsvermögen und etwaige chemische Wirksamkeit geprüft, sondern nur einzelne Theile desselben, nämlich die, welche gerade die Fluorescenz der betreffenden Substanz erregen. Die Methode ist dadurch besonders empfindlich geworden, dass in dem Gemisch das Fluorescenzmittel die Strahlen seinem Lösungsgenossen zur Verfügung stellt und als Sensibilisator wirkt. — Zur Ausführung werden in einer mit Schwefelsäure versetzten Chinin- oder Acridinlösung 1:20 000 (25 ccm) einige dg der zu prüfenden Substanzen gelöst, in gleich weite Probirgläser gefüllt und die Flüssigkeiten mit der unvermischten Lösung bezw. deren entsprechenden Verdünnungen verglichen. Man sorge für einen dunklen Hintergrund und durch passende Haltung der Gläser und Beschatten der Kuppe dafür, dass kein direct reflectirtes Licht das Auge trifft. Von einer Fluoresceïnlösung 1:50 000 fülle man 1 ccm nebst 1 ccm Ammoniak von 0,91 spec. Gewicht und der wässerigen bezw. alkoholischen Lösung des Prüfungsobjectes zu 25 ccm auf. (Journ. prakt. Chem. *1901.* **63**, 239.) δ

Zur Theorie katalytischer Reactionen.

Von Hans Euler.

In der Definition der Katalyse möchte Verf. zunächst solche Vorgänge als ausgeschlossen ansehen, welche geeigneter als „Auslösungen" bezeichnet werden, wie z. B. die Wirkung eines Krystalles auf eine übersättigte Lösung. (*Dieser Fall ist auch wohl bisher kaum unter den Begriff einer Katalyse einbegriffen gewesen. D. Ref.*) Verf. gelangt nun zunächst zu der Annahme, dass den verschiedenartigen Reactionsbeschleunigungen eine und dieselbe Ursache, nämlich eine Vermehrung der an der Reaction betheiligten Ionen zu Grunde liegt. Die Annahme, dass alle Reactionen durch Vermittelung von Ionen sich abspielen, erweist sich als in Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz, der Dissociationstheorie, sowie den die chemische Kinetik betreffenden Erfahrungsthatsachen, besonders den Einflüssen des Lösungsmittels und der Temperatur. Von besonderem Interesse ist die energetische Auffassung von der Wirkung eines Katalysators. Spielt sich ein Vorgang sehr langsam ab, so ist es nicht möglich, in gegebener Zeit die „maximale Arbeit" desselben völlig zu gewinnen, weil stets ein Theil derselben innerhalb des Systems in Wärme umgesetzt wird. Der Katalysator bringt es nun durch Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit dahin, dass bei gegebener Zeit der ausserhalb des Systems gewinnbare Theil der „maximalen Arbeit" vergrössert wird. (Ztschr. physikal. Chem. *1901.* **36**, 641.) *n*

Ueber die capillarelektrischen Erscheinungen.

Von Wilh. Palmaer.

Für die Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen war bis vor einiger Zeit das Beobachtungsmaterial nicht ausreichend, um zwischen der Helmholtz-Nernst'schen Theorie einerseits und der Warburg'schen Theorie andererseits zu entscheiden. Verf. hat nunmehr auf Grund der sämmtlichen vorliegenden Beobachtungen die Frage eingehend discutirt und zeigt, dass die Erscheinungen auf capillarelektrischem Gebiete nicht nur für Quecksilber, sondern auch für Amalgame sich mit Hülfe der jetzigen Nernst'schen Theorie erklären lassen, während die Warburg'sche Theorie theils zu Widersprüchen führt, theils die Thatsachen gar nicht oder nur mit Hülfe von nicht ausreichend begründeten Annahmen zu erklären vermag. Es kann nach den Resultaten jedenfalls kein Zweifel darüber bestehen, dass die Warburg'sche Erklärungsweise der capillarelektrischen Erscheinungen nicht die richtige ist. Aber auch die Nernst'sche Theorie darf noch nicht als völlig abgeschlossen betrachtet werden, da die unsymmetrische Form der Capillarelektrometercurve, sowie die verschiedenen Werthe der maximalen Oberflächenspannung und auch die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung beim Maximum der Oberflächenspannung noch unaufgeklärte Fragen sind und eine Ergänzung der Theorie erfordern. (Ztschr. physik. Chem. *1901.* **36**, 664.) *n*

Die Löslichkeit von Baryumsulfat in Natriumthiosulfatlösung. Von Leonard Dobbin. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1901.* **20**, 218.)

Ueber dreiwerthigen Kohlenstoff. (Erwiderung an J. F. Norris.) Von M. Gomberg. (Amer. Chem. Journ. *1901.* **25**, 317.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Entzündungstemperatur des Phosphors.

Von F. Eydmann jr.

Um die Entzündungstemperatur des Phosphors zu bestimmen, wurde der Körper in ein Reagensglas von 30 mm Weite unter Wasser gebracht, das Reagensglas mit einem 3-fach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Thermometer, durch die zweite ein Glasrohr bis auf den Boden des Glases reichten, während ein in die dritte Bohrung eingesetztes Glasrohr nur wenig in das Reagensglas hineinragte. Letzteres steht in einem grösseren, mit Wasser gefüllten Gefässe, welches bei der Ausführung des Versuches langsam erwärmt wird. Um im Inneren des Reagensglases stets eine gleichmässige Temperatur zu haben, leitet man während des Versuches einen Gasstrom (Luft oder Sauerstoff) durch das Wasser bezw. den geschmolzenen Phosphor. Sobald der Phosphor schmilzt, taucht das Thermometer in denselben ein. Nach den verschiedenen Versuchen liegt die Entzündungstemperatur des Phosphors bei 45°, gleichgültig, ob die Gasatmosphäre in dem Reagensglase aus Luft, reinem Sauerstoff oder mit Kohlensäure verdünntem Sauerstoff besteht. Es übt somit die Concentration des Sauerstoffs keinen Einfluss auf die Entflammungstemperatur des Phosphors aus. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 401.) *st*

Ueber die Einwirkung der Hitze auf übermangansaures Kalium.

Von George Rudorf.

Verf. erhitzte aus Wasser umkrystallisirtes, fein zerriebenes Kaliumpermanganat in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas durch einen Bunsenbrenner. Der entwickelte Sauerstoff wurde über Wasser aufgefangen. Durch Wägen des Rückstandes in der Röhre und Messen des zurückgebliebenen Wassers wurde in beiden Fällen die gleiche Menge an entwickeltem Sauerstoff gefunden. Der Rückstand im Rohr wurde in Wasser gelöst und gekocht, danach mit $\frac{n}{10}$-Eisenammoniumsulfatlösung titrirt. Das nebenbei gebildete Mangandioxyd wurde mit Salzsäure destillirt, das entstehende Chlor in eine Jodkaliumlösung geleitet und hierauf mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung titrirt. Die Zersetzung des Kaliumpermanganates durch Hitze dürfte nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein: $10KMnO_4 = 3K_2MnO_4 + 7MnO_2 + 6O_2 + 2K_2O$. Ob diese Gleichung die richtige ist, wird wohl viel von der Temperatur abhängen, worüber Verf. weitere Versuche in Aussicht stellt. (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **27**, 58.) δ

Die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Alkalithiosulfaten in neutralen Lösungen.

Von Leonard Dobbin.

In Hinsicht auf die grosse Verschiedenheit der Angaben über diese Reaction in der Literatur, hat Verf. zahlreiche qualitative und quantitative Versuche in neutralen Lösungen zwischen Natrium- bezw. Kaliumthiosulfat und Kaliumpermanganat ausgeführt. Die Hauptfolgerungen, welche Verf. aufstellt, sind folgende: I. Wenn Kaliumpermanganat in der Kälte in neutralen Lösungen auf Alkalithiosulfate reagirt, so entsteht: a) ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag wechselnder Zusammensetzung und b) eine neutrale Lösung. II. Die Menge des Kaliumpermanganates, welche zugesetzt werden muss, um eine bleibende rosa Färbung zu erzeugen, beträgt stets weniger, als die Theorie für die völlige Oxydation des Thiosulfates zum Sulfat erfordert, unter der Annahme, dass das Permanganat nur zu Manganperoxyd reducirt wird. III. Der Niederschlag besteht aus Manganit. Er enthält stets etwas Mangan in einer niederen Oxydationsstufe als MnO_2. Nach gründlichem Auswaschen

enthält der Niederschlag Alkalimetall und Mangan in solchen Mengen, welche innerhalb ziemlich weiter Grenzen mit den Bedingungen sich ändern, unter welchen derselbe entsteht; er enthält stets Spuren von Schwefelverbindungen. Auch besitzt der Niederschlag die Eigenschaft, verdünnte Kaliumpermanganatlösungen langsam zu entfärben. IV. Die vom Manganit abfiltrirte Lösung enthält Sulfat und Tetrathionat zu jedem Zeitpunkt der Reaction. Selbst wenn die Lösung frei von Thiosulfat ist, besitzt sie noch die Eigenschaft, verdünnte Permanganatlösungen langsam zu entfärben, wobei sich ein weiterer brauner Niederschlag abscheidet. Diese Eigenschaft rührt her von der Gegenwart des Tetrathionates. Das letztere Salz wird nicht vollständig zum Sulfat oxydirt, selbst nicht nach längerem Kochen mit überschüssigem Kaliumpermanganat. V. Die Bildung anderer Schwefelverbindungen als von Sulfat und Tetrathionat ist selbst in kleiner Menge nicht bewiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1901.* **20**, 212.) γ

Zur Kenntniss des Praseodyms.

Von Carl von Schéele.

Das vom Verf. früher angewendete Praseodymoxyd war, wie er durch neue Versuche festgestellt hat, vollkommen frei von Lanthan. Als Atomgewicht für Praseodym giebt Verf. den Werth 140,52 ± 0,02 an (O = 16,00, S = 32,06). (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **27**, 53.) δ

Ueber das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung.

Von A. Jaeger.

Das Fluor folgt den für die Gruppe der Halogene maassgebenden Regeln bezüglich der Löslichkeit nicht. Es bildet z. B. nicht wie die übrigen Halogene mit Silber unlösliche Verbindungen, dagegen bildet es solche mit Erdalkalien, die ihrerseits mit den anderen Halogenen lösliche Verbindungen bilden. Zur Ermittelung derartiger bei den Fluorverbindungen auftretenden Ausnahmeerscheinungen bestimmte Verf. die Löslichkeit von Metalloxyden in Flusssäure verschiedener Concentration bei constanter Temperatur. Die Metalloxyde wurden in der Flusssäure gelöst. Die Messpipetten wurden am geeignetsten mit Bienenwachs überzogen, die Messkolben mit französischem Marineleim. Als Ergebniss seiner Versuche fand Verf.: Mercurifluorid ist in Lösung zu ca. 80 Proc. hydrolytisch gespalten, und die Hydrolyse erfordert für die Flusssäure die Formel H_2F_2. Cuprifluorid ist ebenfalls hydrolysirt, doch erheblich geringer. KF erniedrigt die Löslichkeit von HgO und CuO in Flusssäure, wodurch die Existenz complexer Fluoride ausgeschlossen ist. Cadmiumfluorid ist in Wasser etwa 0,3 Molar löslich, in Flusssäure erheblich mehr. Bleifluorid fällt aus der Reihe der Bleihaloide durch geringe Löslichkeit aus. Bleihydroxyd zersetzt bis zu einem gewissen Gleichgewicht mit freiem Alkali die Alkalihaloide gemäss den Bleihaloidlöslichkeiten und scheint mit den Bleihaloiden complexe Verbindungen zu bilden. (Ztschr. anorg. Chem. *1901.* **27**, 22.) δ

Die basischen Wismuthnitrate. Von E. B. Allan. (Amer. Chem. Journ. *1901.* **25**, 307.)

3. Organische Chemie.

Ueber Verbindungen des Harnstoffs mit Zuckerarten.

Von N. Schoorl.

Lässt man auf Harnstofflösung bei Gegenwart einer verdünnten Säure Glykose einwirken, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch unter Erwärmen, Abnahme des Drehungsvermögens der Lösung ein. Aus der von der Säure und der überschüssigen Glykose befreiten Flüssigkeit konnte Verf. einen krystallisirten Körper, Glykoseharnstoff, $C_7H_{14}O_6N_2$, isoliren. Das neue Harnstoffderivat ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur wenig löslich und dreht polarisirtes Licht nach links, und zwar ist $[\alpha]_D = -23^0$. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Glykoseharnstoffs mit verdünnten Säuren geht die Linksdrehung in Rechtsdrehung über. Fehling'sche Lösung wird vom Glykoseharnstoff ebenfalls, wenn auch langsamer als von Glykose, reducirt. Die Verbindung des Harnstoffs mit der Glykose erfolgt unter Wasseraustritt, indem der Harnstoffrest sich an das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe der Glykose anlagert: $H-\underset{|}{C}=\boxed{O \quad H_2}N.CO.NH_2$. Ein analoges Derivat liefert Phenylharnstoff, und der Glykosephenylharnstoff hat die Formel $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Der Körper schmilzt bei 223°, und es beträgt das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -55^0$. Ausser der Glykose reagiren auch andere Zuckerarten wie Lactose, Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose mit Harnstoff; eine Ausnahme bildet dagegen Fructose. Andererseits konnten auch vom Thioharnstoff, Phenylthioharnstoff, Methyl-, Benzyl- und von dem unsymmetrischen Dimethylharnstoff Verbindungen mit Glykose erhalten werden, während der symmetrische Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenylharnstoff ohne Wirkung auf Glykose sind. (Rec. trav. chim. des Pays Bas et de la Belge *1900.* **19**, 398.) *st*

Zur Kenntniss der Glykose.

Von Ferdinand v. Arlt.

Es hat sich herausgestellt, dass Phosphorpentachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei 0° und ohne tiefere Zersetzung einwirkt, wenn man Aluminiumchlorid zufügt. Die hierbei entstehende Substanz, die etwas umständlich rein zu erhalten ist, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Acetochlorhydrose, welche nach Colley aus Glykose bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht. Die Reaction zwischen Glykosepentacetat und Phosphorpentachlorid verläuft aber derart, dass nicht Carbonyl- bezw. Oxydsauerstoff durch Chlor ersetzt wird, sondern eine Acetoxylgruppe. Wird die vermuthete Acetochlorhydrose in Eisessig gelöst und mit einem Gemisch aus Zinkstaub und Eisenpulver gelinde erwärmt, so wird sie langsam entchlort. Die Elementaranalysen und besonders die Acetylbestimmungen gaben Zahlen, welche recht gut zu einer pentacetylirten Hexose passen. Endlich wurde die Acetylverbindung mit Schwefelsäure verseift und so ein Zucker erhalten, der mit Phenylhydrazin Osazon gab, das bei 200° schmolz, in der Löslichkeit mit dem Glykosazon übereinstimmte, und dessen Stickstoffgehalt gleichfalls zu der Hexoseformel passte. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 144.) δ

Ueber die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsproducte des Benzols.

Von A. Holleman.

Um die bei der Nitrirung von Brombenzol entstehenden Mengen der ortho- und para-Verbindung möglichst genau zu bestimmen, verwendete Verf. Gemische, welche so gut wie frei von Dinitrobenzol waren, und die nur Zehntelprocente der meta-Verbindung enthielten und bei bestimmten Temperaturen, d. h. bei 0° und bei −30°, erhalten worden waren. Bei der Untersuchung des Nitrobrombenzols wurde der Erstarrungspunkt der fraglichen Mischungen ermittelt und der Gehalt an *o*- und *p*-Nitrobrombenzol aus einer Erstarrungspunktcurve, welche man mit bekannten Mischungen beider Isomeren erhielt, abgeleitet. Ausserdem wurden die auf diese Weise erhaltenen Resultate mittels der specifischen Gewichte von alkoholischen Lösungen der Nitrobrombenzole controlirt. Ein Vergleich der gewonnenen Resultate mit den unter analogen Bedingungen sich bildenden Nitrochlorbenzolen zeigt, dass bei der Nitrirung von Brombenzol stets ein höherer Procentsatz der ortho-Verbindung entsteht als beim Chlorbenzol, und zwar verhalten sich die bei 0° gebildeten ortho-Verbindungen des Nitrobrom- und Nitrochlorbenzols, berechnet auf 100 Th. der para-Verbindung, wie 42 : 60,5, bei −30° wie 36,4 : 52,7. Beide Verhältnisse sind fast gleich und haben wahrscheinlich auch für andere Temperaturen Gültigkeit. Aus obigen Verhältnisszahlen kann man z. B. auch die bei −30° entstehende Menge *p*-Nitrochlorbenzol (oder auch Nitrobrombenzol) berechnen, wenn das Verhältniss des bei 0° sich bildenden *p*-Nitrochlor- und Nitrobrombenzols und die Menge des bei −30° entstehenden *p*-Nitrobrombenzols (bezw. Nitrochlorbenzols) bekannt ist. Auffallen muss es, dass das Verhältniss, nach welchem sich die isomeren ortho-Verbindungen, berechnet auf 100 Th. der para-Verbindungen, bilden, ziemlich gut mit dem Verhältniss der Moleculargewichte des Chlor- und Brombenzols übereinstimmen, denn in einem Falle hat man $\frac{42}{60,5} = 0,694$, im anderen $\frac{112,5}{157} = 0,716$ erhalten. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 364.) *st*

Ueber die Oxydation des Mesitylmethylketons mit Kaliumpermanganat und über die Darstellung von Trimethylbenzoësäure.

Von L. van Scherpenzeel.

Lässt man auf Mesitylmethylketon schwach alkalische 3-proc. Kaliumpermanganatlösung bei 0° einwirken, so entsteht ausser der Mesitylglyoxylsäure eine Säure, welche in Benzol unlöslich ist, und deren Schmelzpunkt bei 152° liegt. Diese Säure ist jedoch nicht die erwartete Trimethylbenzoësäure, sondern die schon von Feist beschriebene Mesitylglykolsäure von der Formel $C_{11}H_{14}O_3$. Oxydirte man Mesitylmethylketon nach Nass mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur, so wurde ebenfalls keine Trimethylbenzoësäure, sondern eine Säure erhalten, welche bei 220—222° schmilzt und die Formel $C_{11}H_{10}O_5$ und vielleicht die Structurformel $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\ CO-COOH\\ COOH\end{cases}$ besitzt. Dieser Körper bildet sich auch bei der Oxydation von Mesitylglyoxylsäure mit Kaliumpermanganat. Die Darstellung der Trimethylbenzoësäure gelingt, wenn auch mit schlechter Ausbeute, wenn man Mesitylglyoxylsäure mit kochender Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht behandelt. Eine bessere Ausbeute an Trimethylbenzoësäure wird erhalten durch Erhitzen der Mesitylglyoxylsäure mit conc. Schwefelsäure. Die Trimethylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_2$ ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Würfeln. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 377.) *st*

Ueber Säurechloride der Pyridinreihe.

Von Hans Meyer.

Seit der klassischen Arbeit über Nicotin und Nicotinsäure von R. Laiblin im Jahre 1879 ist kein erfolgreicher Versuch zur Darstellung von Chloriden der Pyridinmonocarbonsäuren unternommen worden, und auch unsere Kenntniss von den entsprechenden Derivaten der mehrbasischen Säuren ist auf die sehr dürftigen Angaben über das Isocinchomeronsäurechlorid und das Dipicolinsäurechlorid beschränkt. Verf. beschreibt nun die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Pyridinmonocarbonsäuren und von Thionylchlorid auf dieselben, sowie die Ein-

wirkung von Thionylchlorid auf Pyridin-*o*-dicarbonsäuren. Nicotinsäure löst sich in siedendem Phosphortrichlorid langsam auf. Es wurden nur sehr unbefriedigende Mengen an Nicotinsäurechlorid erhalten. Picolinsäure liefert nur Spuren eines Chlorids, Isonicotinsäure löste sich selbst beim andauernden Kochen nur äusserst wenig in PCl_3 auf. Die Bildung eines Chlorids liess sich nicht constatiren. Während sich nach diesen Resultaten das Chlorid des Phosphors als ungeeignet zur Erreichung des gesteckten Zieles erwies, hat Verf. im Thionylchlorid ein geradezu ideales Reagens gefunden, das mit leichter Mühe gestattet, die Carbonsäuren glatt und vollkommen quantitativ in die Chloride überzuführen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$SO{<}^{Cl}_{Cl} + C_5H_4NCOOH = SO_2 + \underbrace{C_5H_4NCOCl + 2\,HCl}.$$

So hat Verf. das Picolinsäurechlorid als sehr beständige Substanz in farb- und geruchlosen, kleinen, matten Krystallnadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 220° (uncorr.) zeigen. Das Nicotinsäurechlorid bildet ein weisses glanzloses Pulver, das bei 245° unter Zersetzung schmilzt. Das Isonicotinsäurechlorid stellt farblose, ziemlich lange Nädelchen dar, die im offenen Capillarrohre unscharf gegen 270°, im geschlossenen Röhrchen bei 245—250 schmelzen. Die Substanz sublimirt ohne Zersetzung. Cinchoninsäure löst sich ausserordentlich rasch in Thionylchlorid auf. Beim Weiterkochen erstarrt der Rohrinhalt plötzlich zu schwach gelb gefärbten Nädelchen, die das Chlorhydrat des Chlorids darstellen. Das Product schmilzt gegen 170°. Wie zu erwarten war, wirkt Thionylchlorid auf Chinolinsäure und Cinchomeronsäure ausschliesslich wasserentziehend, so dass die Anhydride dieser Dicarbonsäuren erhalten werden. Die Darstellung weiterer Chloride der Pyridinreihe mittels Thionylchlorids behält sich Verf. ausdrücklich vor. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 109.) *δ*

Zur Kenntniss der Eugenolglykolsäure. Von R. Clauser. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 123.)

Notiz über das Tautocinchonin. Von F. Langer. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 151.)

Ueber dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin. Von F. Lange. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 157.)

Ueber die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure. Von Zd. H. Skraup. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 171.)

Ueber das Allocinchonin. Von O. J. Hlavnička. (Monatsh. Chem. *1901.* **22**, 191.)

Ueber die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe im californischen Petroleum. Von Charles F. Mabery und Otto J. Sieplein. (Amer. Chem. Journ. *1901.* **25**, 284.)

4. Analytische Chemie.

Eine neue Prüfung auf Chlor an Stelle der Verwendung des Löthrohrs.

Von Henry W. Nichols.

Man pulvert die zu untersuchende Probe mit 1—4 Vol. Kaliumbisulfat und bringt das Gemisch in ein geschlossenes Rohr. Man befeuchtet ein Stück Filtrirpapier mit Kobaltnitratlösung und steckt dasselbe in die Oeffnung des Rohres. Beim Schmelzen des Gemisches färbt sich das Papier unter dem Einfluss von Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid hellblau, wenn Chloride zugegen sind. Falls Bromide oder Jodide vorhanden sind, wird die Farbe grün sein. Bei ganz kleinen Mengen kann es nöthig werden, das Papier vor dem Auftreten der Färbung zu trocknen, gewöhnlich aber erzeugt dieselbe Wirkung das aus dem Bisulfat durch Erhitzen entwickelte Schwefelsäureanhydrid. Wenn Chloride und Bromide zusammen vorkommen, wird das Papier erst blau durch das Chlor und später grün durch das Brom. Wenn nur wenig Brom zugegen ist, wird die Endfärbung bläulich-grün sein. Chloride in Lösung können dadurch geprüft werden, dass man ein Papier in die Lösung eintaucht, einen Tropfen Kobaltnitratlösung darauf giebt, trocknet und erhitzt. — Die gewöhnliche Prüfung auf Chlor in Gegenwart von Brom durch Erzeugung von Chlorchromsäureanhydrid kann derart abgeändert werden, dass man ein Reagensrohr nimmt und in dessen Oeffnung ein mit gesättigter Natriumcarbonatlösung angefeuchtetes Stück Filtrirpapier bringt. Dieses alkalische Papier hält die Chromsäure zurück, so dass nach dem Verbrennen die Asche mit der Boraxperle eine Chromreaction giebt. (Amer. Chem. Journ. *1901.* **25**, 315.) *γ*

Zur quantitativen Bestimmung des Wismuths durch Elektrolyse.

Von Karl Wimmenauer.

Verf. hat die wichtigsten von den in der Literatur veröffentlichten Methoden zur directen elektrolytischen Wismuthbestimmung einer eingehenden Prüfung unterzogen, und es ist ihm gelungen, das Wismuth quantitativ durch Elektrolyse auszufällen. Als Stromquellen benutzte Verf. ausschliesslich Accumulatoren. Die Ausführung der Analysen fand in dem bekannten Classen'schen Apparat statt, dessen Kathodenschale etwa 200 ccm fasste. Als Anode verwendete Verf. bei späteren Versuchen eine durchbrochene Eimerelektrode mit einer Gesammtoberfläche von etwa 70 qcm. Mittels einer kleinen Wasserturbine konnte die Anode in Rotation versetzt werden. Dieses Rührwerk wirkt bei der Elektrolyse der Wismuthsalze nicht nur bezüglich der Dauer und der Beschaffenheit des Metallniederschlages günstig, sondern ist geradezu als unerlässliche Bedingung für die Ausführung der Elektrolyse anzusehen. — Um Mengen bis etwa 0,4 g Wismuth mit hinreichender Genauigkeit und Sicherheit aus dem Oxyd auszuscheiden, hat Verf. folgende Versuche angestellt: Er stellte Wismuthlösungen her, die auf 0,1 g Bi_2O_3 1—0,5 ccm concentrirte Salpetersäure enthielten, und elektrolysirte abgemessene Mengen davon mit Strömen von wenigstens 0,05 A., im Anfang von 0,1 A., unter Bewegung der Elektrolyten. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 3—4 Std. Bei Anwendung einer innen gerauhten Kathodenschale erhält man hellere und gleichmässigere Ausscheidung als in glatten Schalen. Die Temperatur lässt man am besten allmälich bis auf 50° steigen. Nachdem alles Wismuth ausgefällt ist, wird mittels eines Hebers unter fortwährendem Zufliessenlassen reinen Wassers ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, mit Alkohol, dann mit Aether nachgespült und die Schale über einer ganz kleinen Bunsenflamme vorsichtig bis zur völligen Verdunstung des Aethers schwach erwärmt, erkalten gelassen und gewogen. Die Spannung betrug stets 2 V. Will man Wismuthnitrat als Ausgangsmaterial benutzen, so lässt sich als Lösungsmittel das Glycerin mit Vortheil anwenden. In 2—4 ccm einer Glycerinlösung, welche aus 2 Th. Wasser und 1 Th. käuflichem Glycerin bestand, löste Verf. 0,1—0,3 g Wismuthnitrat, verdünnte auf 150 ccm und setzte die Lösung im Classen-Apparat einem Strome von 0,1 A. aus. Die Spannung betrug 2 V., und die Temperatur wurde allmälich bis auf 50° gesteigert. Ebenso wie aus der Fällung bei salpetersaurer Lösung muss die Stromstärke nach etwa 1 Std. auf 0,05 A. verringert werden, da sonst der Niederschlag gegen Ende der Analyse schwammig ausfällt. Bei Verwendung einer innen mattirten Kathodenschale erhält man hellere und dichtere Niederschläge als in einer glatten Schale. (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **27**, 1.) *δ*

Rasche Bestimmung der Fettsäuren in Seifen.

Von A. Baud.

Zur raschen Bestimmung der Fettsäuren in Seifen empfiehlt Verf. das bekannte von Schmidt und Bondzynsky für die Fettbestimmung in der Milch vorgeschlagene Verfahren. Zur Ausführung bringt man 10 ccm der wässerigen Seifenlösung (50:1000) in den graduirten Apparat, setzt 10 ccm conc. Salzsäure zu und erwärmt die Mischung, um die Seife zu zersetzen. Nach dem Erkalten werden 30—35 ccm Aether hinzugegeben, das Gemisch durchgeschüttelt und, nachdem sich die ätherische Lösung der Fettsäuren scharf abgeschieden hat, ein aliquoter Theil dieser Lösung verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen. (Annal. chim. anal. appliq. *1901.* **6**, 83.) *st*

Nachweis der Kakodylsäure im Harn.

Von A. Heffter.

Die Kakodylsäure (Dimethylarsensäure) wird zur Zeit als Natriumsalz therapeutisch angewendet. Zum qualitativen Nachweise im Harn reducirt man sie zu dem durch seinen Geruch zu erkennenden Kakodyloxyd, indem man den Harn mit phosphoriger Säure erhitzt, wobei dann sofort der starke knoblauchartige Geruch auftritt. Zur quantitativen Bestimmung wird der Harn eingedampft, mit einem Gemisch aus 1 Th. Kaliumhydroxyd und 3—4 Th. Kaliumnitrat im Platintiegel geschmolzen und dann die in Wasser gelöste Schmelze durch Erwärmen mit Schwefelsäure von Salpetersäure befreit. Man verdünnt, versetzt mit Salzsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das Arsensulfid führt man in bekannter Weise in Arsensäure über und bestimmt es als Ammoniummagnesiumarseniat. Da die Kakodylsäure durch Oxydationsmittel nicht angegriffen und auch durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung nicht gefällt wird, so kann man etwa nebenbei vorhandene arsenige oder Arsensäure vorher auf dem gewöhnlichen Wege nachweisen und bestimmen. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1901.* **39**, 193.) *s*

Ueber die Bestimmung des Harnindicans als Indigroth mittels Isatinsalzsäure.

Von Jac. Bouma.

Nachdem Verf. gefunden hatte, dass beim Kochen frischen Harnes mit Salzsäure und Isatin alles Indoxyl des Harns in Indigroth umgewandelt wird, benutzte er diese Reaction, um den Gehalt des Harns an Indican zu bestimmen. Die titrimetrische Bestimmung des Harnindicans lässt sich danach in folgender Weise ausführen: Der Harn wird mit Bleiessig (1 Vol. auf 10 Vol. Harn) gefällt, das klare Filtrat mit dem gleichen Volumen Isatinsalzsäure versetzt und $^1/_4$ Std. auf dem Wasserbade erhitzt; das Gemisch färbt sich dabei gewöhnlich dunkelroth. Nach dieser Bearbeitung wird die Flüssigkeit abgekühlt und in dem Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt. Man lässt nun das Chloroformextract einige Minuten ruhig stehen, damit sich die Tröpfchen mechanisch mitgeführten Harns an der Schale absetzen; danach wird die Lösung vorsichtig abgegossen, das Chloroform verdunstet und der Rückstand 2 Std. getrocknet (bei 110° C.). Nach dieser Behandlung muss der Rückstand vom überflüssigen Isatin befreit werden, denn das in der Salzsäurelösung befindliche Isatin wird nicht ganz verbraucht, der Ueberschuss geht in das Chloroformextract über und bleibt nach dem Ver-

dunsten im Residuum zurück. Da nun das Isatin beim Erhitzen des Rückstandes auf 110° C. sich nicht verflüchtigt, so muss man den Chloroformrückstand mit heissem Wasser ausziehen, um das Isatin zu lösen, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr reducirt. Die Entfernung des Isatins ist nothwendig, da dasselbe als Isatinschwefelsäure bei der Titration, zugleich mit der Indigoschwefelsäure, Chamäleon verbraucht. Nach den erwähnten Reinigungen wird das trockene Residuum mit Schwefelsäure versetzt und als Indigrothdisulfosäure mit Chamäleon titrirt. Verf. hat nach 3 verschiedenen Methoden eine Anzahl von Bestimmungen ausgeführt, aus denen hervorgeht, dass der Ertrag an Indigblau in keinem festen Verhältniss zum Ertrag an Indigroth steht und viel weniger als die Hälfte beträgt. Aus weiteren Untersuchungen schliesst Verf., dass der Ertrag an Indigroth etwas grösser ist als das Doppelte der gesammten Indigofarbstoffe bei der Behandlung mit Ferrichloridsalzsäure. Diese Thatsache erklärt sich durch eine vollständigere Umbildung des Harnindoxyls in Indigo bei der Behandlung mit Isatinsalzsäure. — Den ungefähren Gehalt an Indican kann man mittels Isatinsalzsäure auch colorimetrisch bestimmen, und Verf. schlägt als klinische Bestimmungsmethode folgende vor: Ein gewisses Quantum (20 ccm) des zu untersuchenden Harns wird mit $^1/_{10}$ seines Volumens an Bleiessig gefällt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Vom klaren Filtrat giesst man $5^1/_2$ ccm in ein Proberöhrchen und fügt eine Lösung von 20 mg Isatin auf 1 l Salzsäure hinzu. Wenn der Harn nicht mehr Indoxyl enthält, als mit 20 mg Indigo übereinstimmt, ist ein Quantum von 5 ccm Reagens ausreichend. Man erhitzt nun die Mischung von Filtrat und Reagens bis zur Siedehitze und kocht dann noch einige Secunden, wonach man das Röhrchen abkühlt und den Inhalt tüchtig ausschüttelt mit 5 ccm Chloroform. Das gebildete Indigroth wird von Chloroform aufgenommen und, wenn man das Proberöhrchen in eine Reihe von Standard-Röhrchen mit Indigroth hinstellt, ist es nicht schwer zu bestimmen, mit welchem von diesen es in Farbenintensität am meisten übereinstimmt. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **32**, 82.) ω

Die Prüfung des Goldnatriumchlorids. Von Johnson and Sons. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1901.* **20**, 210.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Bestimmung des Rohrzuckers und Milchzuckers in der condensirten Milch.

Von H. Riiber und C. Riiber.

Sehr befriedigende Resultate bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Rohrzuckers und Milchzuckers in condensirter Milch konnten die Verf. dadurch erhalten, dass sie in der mit Kupfervitriollösung und Alkali von Caseïn und Fett befreiten und auf das 50-fache verdünnten Milch zunächst das directe Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und hierauf das Reductionsvermögen der invertirten Milchlösung nach Kjeldahl ermittelten und auf Milchzucker bezw. Rohrzucker umrechneten. Um den hierbei auftretenden Fehler zu ermitteln, wurde in einer Lösung, welche reinen Milchzucker und Rohrzucker in den Mengen enthielt, wie sie bei der Untersuchung der Milch annähernd gefunden wurden, ebenfalls eine Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion ausgeführt. Es lieferten z. B. 50 ccm der auf das 50-fache verdünnten Milch direct 204,8 mg Kupfer = 149,4 mg Milchzucker, und es gaben 25 ccm der invertirten Lösung, welche 12,5 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit entsprechen, 265,9 mg Kupfer = 197,3 mg Milchzucker. Da nach der directen Zuckerbestimmung 25 ccm der invertirten Lösung $\frac{149,9}{4}$ = 37,5 mg Milchzucker enthalten und diese nach der Proportion 197,3 : 265,9 = 37,5 : x = 50,5 mg Kupfer entsprechen, so beträgt die von dem Invertzucker herrührende Kupfermenge 265,9 minus 50,5 = 215,4 mg, und es ergiebt sich der Invertzuckergehalt aus der Proportion 265,9 : 134,6 = 215,4 : x; x = 109,03 mg, entsprechend 103,58 mg Rohrzucker. Der annähernde Rohrzuckergehalt der Milch beträgt hiernach 41,43 Proc., der annähernde Milchzuckergehalt nach der directen Reduction 15 Proc. Wurde jetzt in einer Lösung, welche in 500 ccm 1,5 g Milchzucker und 4,15 g Rohrzucker enthielt, vor und nach der Inversion eine Zuckerbestimmung unter denselben Bedingungen wie oben ausgeführt, so ergaben 50 ccm der Lösung direct 219,2 mg Kupfer = 160,9 mg Milchzucker; nach der Inversion lieferten 25 ccm, entsprechend 12,5 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit, 265,9 mg Kupfer = 160,9 mg Milchzucker oder 134,6 mg Invertzucker. Nach der directen Zuckerbestimmung enthalten 25 ccm der invertirten Lösung $\frac{0,1609}{4}$ = 40,22 mg Milchzucker, und diese entsprechen 54,2 mg Kupfer. Die vom Invertzucker herrührende Kupfermenge ist somit 265,9—54,2 = 211,7 mg, entsprechend 107,1 mg Invertzucker oder 107,1 . 0,95 = 101,7 mg Rohrzucker. Gefunden wurden somit 4,07 g, statt der angewendeten 4,15 g Rohrzucker. Unter Berücksichtigung dieser Differenz ergiebt sich der wirkliche Rohrzuckergehalt der Milch durch Division des gefundenen durch 0,9813, d. h. statt 41,43 Proc. enthält die condensirte Milch 42,22 Proc. Rohrzucker. Analog kann auch der Milchzuckergehalt in condensirter Milch durch Ermittelung des bei der gewöhnlichen Bestimmung auftretenden Fehlers genau bestimmt werden. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 97.) *st*

Ueber den Werth des Wollny'schen Milchrefractometers in der Praxis des Apothekers. Von K. Teichert. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 321.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber den Pentosangehalt unserer Obstfrüchte und anderer Vegetabilien.

Von C. Wittmann.

Die folgenden Untersuchungen wurden nach der von Tollens und Krüger modificirten Councler'schen Methode zur Bestimmung des Pentosangehaltes ausgeführt, und Verf. beschreibt zunächst die von ihm eingehaltene und als sehr praktisch befundene Arbeitsweise. Aus den in einer langen Tabelle zusammengestellten Resultaten ergiebt sich u. A., dass das Kernobst einen Pentosangehalt von im Mittel 1,2 Proc. hat; der veredelte Quittenapfel hat bedeutend weniger Pentosan als die wild wachsende, nicht veredelte Sorte, und genau dasselbe gilt auch von den Holzbirnen. Damit wäre vielleicht ein Fingerzeig gegeben, dass in der cultivirten Frucht die Pentosane den Hexanen, also den eigentlich zuckerbildenden Stoffen, Platz machen. Bei dem viel weniger Wasser enthaltenden Steinobste sinkt auch der Pentosangehalt beträchtlich, er ist im Mittel 0,7 Proc. Die Schale der Wallnuss ist bedeutend reicher als der Kern, sie enthält ungefähr 4 Mal so viel Pentosane als dieser. — Bei den Beerenfrüchten ist der Pentosangehalt sehr wechselnd, den höchsten Gehalt zeigt der Wachholder mit 6 Proc., dann folgt die Himbeere, dann die Brombeere, und am niedrigsten steht die Johannisbeere und die Weintraube. Im Vergleich zu dem Rohfasergehalte der einzelnen Beeren kann man eine gewisse Uebereinstimmung finden; mit steigendem Rohfasergehalte nimmt auch der Pentosangehalt zu. Die Gemüsearten haben einen mittleren Pentosangehalt von 0,5—1,5 Proc., nur manche, wie der Blätterkohl, der Meerrettig, Sellerie, erheben sich etwas über diese Mittelzahl. Auffallend arm an Pentosanen sind die Wasserrübe, dann die Gurke und Zwiebel; von Pilzen wurden der Champignon und Steinpilz untersucht, beide enthalten nur sehr geringe Mengen Pentosan. Sehr reich an Pentosanen ist die Weizenkleie, ferner Leinkuchen, weniger enthält Sesamkuchen, was auch wieder mit der geringeren Menge an Rohfaser zusammenhängt. (Ztschr. landw. Versuchsw. i. Oesterr. *1901.* **4**, 131.) ω

Die Zuckerrübe und ihre Cultur.

Von Hélot.

Verf. giebt in diesem Aufsatze eine bei aller Knappheit recht vollständige Darstellung aller die Rübe und die Rübencultur betreffenden Punkte, jedoch unter vorwaltender Berücksichtigung französischer Verhältnisse. (Sucr. indigène *1901.* **57**, 459.)

Die auch hier wieder reproducirte Angabe: „Olivier de Serres habe 1605 die Gegenwart des Zuckers in der Rübe bemerkt", ist durchaus falsch, wie Lippmann in seiner „Geschichte des Zuckers" (S. 403) nachgewiesen hat; Olivier de Serres sagt nur, „dass der Saft, den die rothe Rübe (die unlängst aus Italien nach Frankreich gebracht worden sei) beim Kochen ergiebt, ähnlich schmeckt wie Zuckersyrup und prächtig roth anzuschauen ist." λ

Die Rübe in Algier.

Von Cureyras.

Ausser in Gegenden, die eine künstliche Bewässerung ermöglichen, kann man Rüben auch in anderen, jedoch nur während der kälteren Jahreszeit, anbauen, und zwar liefern Futter- und Zuckerrüben bei entsprechend richtiger Cultur ganz unglaubliche Massen- bezw. Zucker-Erträge (bis 4000 Mtr.-Ctr. Erntegewicht pro 1 ha, bezw. 18—21 Proc. Zuckergehalt bei allerdings nur 300—425 g Gewicht). Die Rübensamenzucht hält Verf. in Algier schon jetzt für aussichtsreich, und die Errichtung von Fabriken und Brennereien kann es eher werden, als man meint, insbesondere da es nicht schwer fallen dürfte, mehrere Ernten jährlich zu erzielen, also fast continuirlich zu arbeiten. (Journ. fabr. sucre *1901.* **42**, 15.)

Die Ansichten des Verf. scheinen doch recht sanguinisch zu sein. Für welche anderen Klimate z. B. dürfte sich in Algier gewonnener Rübensamen eignen? λ

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Werthbestimmung des Rhizoma Filicis.

Von O. Matzdorff.

Die Untersuchung von 20 Proben Rhizoma Filicis verschiedenster Herkunft zeigte, dass der Gehalt der verschiedenen untersuchten Muster an Rohfilicin und Filixsäure innerhalb weiter Grenzen schwankt. Der Gehalt an Rohfilicin wurde zu 0,81—4,57 Proc., im Durchschnitt zu 2,48 Proc. gefunden. Der Gehalt an Filixsäure schwankte von 0,26 bis 2,15 Proc., im Durchschnitt 1,02 Proc. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 273.) *s*

Ueber Kautschuk.

Von H. v. Reiche.

Gegenüber dem D. A.-B. IV, welches den Schmelzpunkt des Kautschuks bei etwa 120° liegend bezeichnet, bemerkt Verf., dass er bei seinen vielen Untersuchungen von Kautschuk-Sorten einen so niedrigen Schmelzpunkt nie beobachtet hat. Meist lag derselbe bei 200—220°. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 303.) *s*

Gummi Mastix.

Von Henry C. C. Maisch.

Verf. giebt zunächst einige historische Daten über das Harz von Pistacia lentiscus und dessen Gewinnung auf Chios, erwähnt kurz Bombay-Mastix und theilt schliesslich die bei einigen Proben nach K. Dieterich ermittelten Säurezahlen mit. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 169.) *β*

Das Oel der Wallnuss (Juglans nigra L.).

Von Lyman F. Kebler.

Bei der Untersuchung zweier als „Walnut Oil, White" und „Walnut Oil, Conc." im Handel befindlicher Nussöle stellte es sich heraus, dass ersteres verdünntes Glycerin, mit einem mentholartigen Körper parfümirt, war, während letzteres zu etwa 80 Proc. aus Aethylalkohol und ferner aus Nitrobenzol bestand. Verf. presste sich daher aus Wallnusskernen selbst mittels einer hydraulischen Presse Oel aus und erhielt so 25 Proc. Oel, während die Kerne in Wirklichkeit 66 Proc. Oel enthielten. Das gewöhnlich verwendete Oel wird von Juglans regia L. erhalten. Das kalt gepresste Oel ist klar, fast farblos oder blass grünlich-gelb, von angenehmem Geschmack und Geruch, spec. Gewicht 0,925—0,9265 bei 15° C., Verseifungszahl 186—197, Jodzahl 142—151,7, Schmelzpunkt der Fettsäuren 16—20° C. Bei der Untersuchung des kalt gepressten schwarzen Wallnussöles wurden folgende Constanten erhalten: Das Oel ist klar, von strohgelber Farbe, angenehmem Nussgeruch, es trübt sich bei —12° C.; spec. Gewicht 0,9215 bei 15° C., Verseifungszahl 190,1—191,5, Säurezahl 8,6—9, Aetherzahl 181,5—182,5, Hehner'sche Zahl 93,77, Reichert-Meissl'sche Zahl 15, Jodzahl 141,4—142,7, Schmelzpunkt der Fettsäuren 0° C. Die Trockenfähigkeit ist ausgezeichnet, derjenigen des Leinöls mindestens gleich. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 173.) *β*

Ueber das Plumierid.

Von A. Franchimont.

Aus den neueren Untersuchungen[1]) des Verf. ist Folgendes hervorzuheben: Unter Einwirkung von Jodwasserstoff spaltet Plumierid Methyljodid ab. Der Körper enthält daher eine Methoxylgruppe. Da Plumierid durch Barytwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methylalkohol und dem Baryumsalz der Plumieridsäure zerlegt wird, so ist es wahrscheinlich, dass der Körper die Eigenschaften eines zusammengesetzten Esters besitzt. Dem Plumierid kommt nach der Elementaranalyse, der Moleculargewichtsbestimmung, sowie dem Methoxylgehalte nach die Formel $C_{21}H_{26}O_{12}$, der Plumieridsäure die Formel $C_{20}H_{24}O_{12}$ zu. Wird Plumierid mit Salzsäure von 1,06 spec. Gewicht destillirt, so entsteht ausser Spuren Furfurol und Ameisensäure nur Lävulinsäure, dagegen kein Methylfurfurol, d. h. dieselben Producte, welche Glykose unter den gegebenen Bedingungen liefert. Das Plumierid kann daher weder ein Derivat einer Pentose noch einer Methylpentose sein. Beim Erhitzen des Plumierids mit verdünnter Salzsäure erhält man ca. $^1/_3$ von dem angewandten Körper an Glykose. Versuche, aus der Zuckerlösung ein schwer lösliches Hydrazon (Mannose) abzuscheiden, führten zu keinem Resultat. Verf. vermuthet jedoch, dass bei der Einwirkung von Säuren auf Plumierid noch ein zweiter Körper entsteht, welcher bisher noch nicht rein erhalten werden konnte. Vergleichende Untersuchungen, welche mit Plumierid und mit wiederholt aus wasserfreiem Essigäther umkrystallisirtem Agoniadin ausgeführt wurden, zeigten, dass beide Körper identisch sind, und Verf. schlägt daher vor, den Namen Agoniadin zu verlassen, und die aus der Rinde von Plumiera lancifolia und acutifolia isolirten Körper, welche wahre Glykoside sind, Plumierid zu nennen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 350.) *st*

Ueber das Echinopsin.

Von M. Greshoff.

Echinopsin konnte Verf. aus 15 verschiedenen Echinops-Arten isoliren, indem die entfetteten Samen mit 95-proc. Alkohol, welcher 3 Proc. Essigsäure enthielt, extrahirt, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde. Aus der neutralisirten Lösung lässt sich das Alkaloid leicht mit Chloroform ausschütteln. Echinopsin krystallisirt entweder mit 1 Mol. Krystallwasser in rhombischen Krystallen oder wasserfrei in federartig gruppirten Nädelchen. Der Körper zeigt Alkaloidcharakter, ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich. Aether und auch Benzol nehmen das Alkaloid nur schwer auf, heisses Benzol ist dagegen ein vorzügliches Lösungsmittel. Von den bekannten Alkaloidreagentien sind Echinopsin gegenüber Jodlösung und Phosphormolybdänsäure am empfindlichsten. Das neue Alkaloid schmeckt bitter, ist giftig und schmilzt bei 152°. Wird Echinopsin mit einer verdünnten Eisenchloridlösung befeuchtet, so tritt intensive Rothfärbung ein. Verf. giebt dem Alkaloid die Formel $C_{11}H_9NO$. Der Körper bildet gut krystallisirte Salze und Doppelverbindungen mit Sublimat und Quecksilberjodid. Auch eine Jodverbindung ist bekannt; dieselbe kann dazu dienen, das Alkaloid in der Pflanze selbst nachzuweisen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1900.* **19**, 360.) *st*

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 334.

Ueber Chlormethylmenthyläther und dessen therapeutische Verwendung. Von E. Wedekind. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 322.)

Emplastrum adhaesivum D. A.-B. IV. Von K. Dieterich. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 323.)

Prüfung von rohen Drogen. Von H. M. Gordin. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 159.)

Ueber die Bestandtheile des Jamaica-Sumachs. Von P. C. Freer und A. M. Clover. (Pharm. Archives *1901.* **4**, 21.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Chemische Untersuchungen über die Selbstgährung der Hefe.

Von Fr. Kutscher.

Dem Verf. ist es gelungen, eine Reihe wohl charakterisirter stickstoffhaltiger Substanzen zu isoliren, die man bisher bei der Selbstgährung der Hefe noch nicht beobachtet hatte; dieselben sind wohl geeignet, über die Natur des Verdauungsvorganges Aufschluss zu geben, unter dessen Wirkung gleichzeitig die schon Schützenberger bekannten stickstoffhaltigen, wasserlöslichen Substanzen bei der Selbstgährung sich bilden. Es hatten sich neben den bisher bekannten stickstoffhaltigen Substanzen, die bei der Selbstgährung der Hefe sich bilden, den Sarkinbasen, dem Leucin, dem Tyrosin, noch Ammoniak, Histidin, Arginin, Lysin, Asparaginsäure und eine Substanz von der Formel $C_8H_8N_4O_4$ nachweisen lassen. Von den ausgefällten Spaltungsproducten, die bei der Selbstgährung durch Verdauung der Proteïnsubstanzen entstehen, ist aber besonders das Auftreten der Hexonbasen charakteristisch für die Wirkungsweise eines Enzymes, das bei der Selbstgährung der Hefe thätig sein muss, nämlich des Trypsins. Dass ein proteolytisches Enzym in der Hefe vorhanden ist, war schon bekannt, aber die Frage nach der Natur desselben war noch offen. Jetzt steht fest, dass in der Hefe ein dem Trypsin der Warmblüter analoges oder sehr ähnliches Enzym vorhanden ist; die physiologische Bedeutung der vorstehenden Beobachtungen, die erweisen, dass die einfache, frei lebende pflanzliche Zelle ein proteolytisches Enzym bildet, das mit dem Trypsin der Warmblüter identisch oder ausserordentlich nahe verwandt ist, ist klar. Auch klinisch scheinen die vom Verf. erhaltenen Resultate einiges Interesse zu verdienen, denn sie geben die Möglichkeit, bei Erkrankung des Pankreas das Trypsin zu ersetzen, indem man dem Kranken Hefe oder Hefesaft reicht. — Des Weiteren hat Verf. untersucht, ob unter normalen Verhältnissen, wie sie beim Brauprocess herrschen, an der Hefe Vorgänge, die zu einem Abbau stickstoffhaltiger Körperbestandtheile bis zu den oben genannten Substanzen führen, sich beobachten lassen. Er fand, dass das Hefetrypsin in der gut genährten Hefe anders wirkt als in der Hungerhefe. In keinem Falle gelang es, im Bier die so charakteristischen stickstoffhaltigen Abbauproducte der Hungerhefe nachzuweisen; Verf. erklärt dies so, dass er annimmt, das Enzym wirkt hier als construirendes Enzym, bei der Hungerhefe dagegen, bei der todte stickstoffhaltige Nährstoffe nicht vorhanden sind, greift das Enzym schliesslich auch die lebende Zellsubstanz an und zerstört dieselbe, es wirkt also bei Hungerhefe als destruirendes Enzym. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **32**, 59.) *ω*

Ueber den Nachweis von Cystin und Cysteïn unter den Spaltungsproducten der Eiweisskörper.

Von G. Embden.

Ohne Kenntniss der Befunde von Mörner zu haben, gelang es dem Verf. zunächst, Cystin aus Hornspähnen zu gewinnen; die Ausbeute an Cystin war bei seinem Verfahren zwar nicht so gross, wie Mörner angiebt, bei dem geringeren Werthe des Ausgangsmaterials wird aber dieser Nachtheil durch die Möglichkeit, grosse Mengen in kurzer Zeit zu verarbeiten, mehr ausgeglichen. — Ferner versuchte Verf., aus echten Eiweissstoffen, Serumeiweiss, Edestin und Eiereiweiss, Cystin und Cysteïn darzustellen, und es gelang ihm, nach Zersetzung mit Salzsäure und Quecksilberfällung, Cysteïnreactionen zu erhalten. Beim Serumalbumin gelangte er in einem Versuche auch zu krystallinischem Cystin. Aus diesem und aus den Befunden Mörner's gewinnt es den Anschein, dass jene Eiweissstoffe, welche leicht abspaltbaren Schwefel aufweisen, regelmässig in ihrer Molekel die Cysteïngruppe enthalten. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **32**, 94.) *ω*

Harnsäureausscheidung bei Genuss von vegetabilischem Eiweiss.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von J. Müller.

Verf. prüfte an sich den Einfluss von vegetabilischem Eiweiss auf die Harnsäureausscheidung und bediente sich hierzu eines von C. Oppenheimer aus Baumwollsamen dargestellten Eiweisspräparates, welches unter dem Namen „Edon" in den Handel kommen soll; dasselbe enthält 14,8 Proc. Stickstoff und also 92,5 Proc. Eiweiss (Factor 6,25). In der 8-tägigen Vorperiode wurde eine gemischte Kost verzehrt, bei der nucleïnartige Organe vermieden wurden; die tägliche Harnsäureausscheidung betrug hierbei im Mittel 1 g. In einer 5-tägigen Hauptperiode wurde jedes animalische Eiweiss vermieden und nur Brot, Butter und täglich 120 g Edon verzehrt; in Folge dessen wurde die Harnsäureausfuhr auf 0,38 g täglich herabgesetzt. Verf. hält dieses Resultat nicht

nur für die Therapie der Gicht interessant, sondern es scheint ihm darin ein Fingerzeig zu liegen auf qualitative Unterschiede, welche im Abbau der animalischen und vegetabilischen Eiweissmolekel durch den Organismus bestehen. (Centralbl. Physiol. *1901.* **14**, 641.) ω

Ueber Glykogenbildung nach Eiweissfütterung.

Von F. Blumenthal und J. Wohlgemuth.

Im Gegensatze zu den Angaben in Lehrbüchern sind nicht alle Eiweisskörper befähigt, zum Ansatze von Glykogen zu führen. Vielmehr hat schon Schöndorff kürzlich gezeigt, dass bei Fröschen nach Fütterung mit Caseïn keine Vermehrung des Glykogengehaltes eintritt. Unter Einhaltung derselben Versuchsanordnung erweisen die Verf. das Gleiche für Fütterung mit Leim, der ebenso wie Caseïn keine Kohlenhydratgruppe enthält, während die gleichen Versuche unter Verwendung von Ovalbumin, das eine solche Gruppe enthält, die entsprechende Zunahme des Glykogens deutlich erkennen lassen. (Berl. klin. Wochenschr. *1901.* **38**, 391.) *sp*

Zur Verwendbarkeit von Pflanzeneiweiss als Nährmittel.

Von E. Roos.

Die Untersuchungen beziehen sich auf ein Eiweisspräparat, das Fromm aus Presskuchen von Rapssamen durch Coagulation der wässerigen Auszüge gewann, und das als Plantose bezeichnet wird. An einer gesunden Versuchsperson wurde ein Stoffwechselversuch in der Weise vorgenommen, dass bei sonst gleich bleibender Nahrung an Stelle des in Vor- und Nachperiode gereichten Fleisches die entsprechende Stickstoffmenge während einiger Tage theilweise, dann gänzlich in Form der Plantose gereicht wurde. Dabei ergab sich eine mindestens ebenso gute Ausnutzung wie bei Fleischnahrung. Auch in einer bisher allerdings beschränkten Zahl von Beobachtungen an Kranken hat sich Plantose als Nährmaterial bewährt. (D. med. Wochenschr. *1901.* **27**, 246.) *sp*

Zur Kenntniss des Thyreoglobulins.

Von A. Oswald.

Nachdem Verf. gezeigt hat, dass der jodhaltige Körper der Schilddrüse der Schweine, das Thyreoglobulin, der Träger der specifischen Wirksamkeit der Schilddrüse ist und sämmtliches in der Schilddrüse vorkommendes Jod in organischer Bindung enthält, und dass sich aus ihm durch Spaltung der jodhaltige Complex gewinnen lässt, den Baumann als Jodothyrin bezeichnete, dehnte er seine Untersuchungen auch auf die Thyreoidea anderer Thiergattungen und die des Menschen aus und stellte fest, dass die aus den Drüsen der verschiedenen Thierspecies und des Menschen erhaltenen Producte die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften besassen, welche mit den schon früher geschilderten übereinstimmten; das Thyreoglobulin der verschiedenen Säugethiere hat, abgesehen vom Jod, annähernd die gleiche Zusammensetzung. Der Jodgehalt ist von einer Thiergattung zur anderen verschieden — beim Schwein 0,46 Proc., Hammel 0,39 Proc., Ochsen 0,86 Proc. — und schwankt sogar bei einer und derselben Thierart zwischen Null (Kalb) und 0,86 Proc. (Rind). Die Untersuchungen der Schilddrüsen vom Menschen ergaben u. A., dass, wie die Schilddrüse der Thiere, so auch die des Menschen stets einen Eiweisskörper von den Eigenschaften des Thyreoglobulins enthält. Die Zusammensetzung dieses Eiweisskörpers auch beim Menschen, der Jodgehalt ausgenommen, ist eine constante; letzterer dagegen ist, wie beim Thier, ein variabler. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **32**, 121.) ω

Ueber den Einfluss der Gewürze auf die Magenthätigkeit.

Von Ludomil R. v. Korczynski.

Entgegen den herrschenden Anschauungen stellte Verf. durch Untersuchung des in üblicher Weise gewonnenen Mageninhaltes solcher Patienten, die keine Störungen der Magenfunction aufwiesen, fest, dass nach Pfeffer, Kren oder Paprica der Säuregehalt des Mageninhaltes kein höherer, sondern sogar stets niedriger als vorher ist, und dass derselbe keine freie Salzsäure enthält. Aehnlich steht es mit dem Gehalt an proteolytischem Ferment. Dagegen üben die Gewürze allem Anschein nach eine günstige Wirkung auf die motorische Kraft des Magens aus. (Wiener med. Pr. *1901.* **42**, 537.) *sp*

Der Einfluss des Coffeïns und Theobromins auf die Ausscheidung der Purinkörper im Harne.

Von M. Krüger und J. Schmid.

In derselben Weise wie Burian und Schur haben die Verf. zunächst den Einfluss des Coffeïns auf die Purinbasenausscheidung durch die Bestimmung der Zunahme an Basenstickstoff ermittelt, nur haben sie statt Kaffee reines Coffeïn gegeben. Was zunächst die Abhängigkeit der Harnsäureausscheidung von der Coffeïneinnahme anbetrifft, so zeigt sich, dass das Coffeïn keine Vermehrung der Harnsäureausfuhr bewirkt; dagegen vermehrt das Coffeïn in deutlicher Weise die Purinbasen des Harnes. Die Zunahme an Basenstickstoff ist nicht proportional der eingeführten Menge von Coffeïn, sondern mit steigenden Dosen des letzteren nimmt die procentische Umwandlung in niedere Homologe des Xanthins ab. Von weit grösserem Einflusse auf die Basenausscheidung mit dem Harne als das Coffeïn erwies sich das Theobromin; dasselbe vermehrt die Harnsäureausscheidung ebenfalls nicht, dagegen steigt der ausgeschiedene Basenstickstoff gewaltig an. Entsprechend dem Anwachsen des Purinbasenstickstoffs fiel das Verhältniss von Harnsäurestickstoff zu Purinbasenstickstoff bis auf 2,6:1 im Mittel, d. h. der Basenstickstoff betrug mehr als den dritten Theil des Harnsäurestickstoffs. Nicht weniger als 47 Proc. des eingeführten Theobrominstickstoffs erschien im Harne als Purinbasenstickstoff wieder. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **32**, 104.) ω

Zur Frage der medullaren Narkose.

Von Karl Schwarz.

Die von Bier entdeckte Wirkung einer Cocaïn-Injection in den Subarachnoidealraum, die untere Körperhälfte unempfindlich zu machen, hat praktisch wenig Verwerthung gefunden, weil dabei häufig sehr unangenehme Begleiterscheinungen auftreten. Auf Grund der Erfahrung, dass letztere bei einer Wiederholung ausbleiben, versuchte Verf., eine Cocaïn-Immunisirung durch vorangehende subcutane Injection zu erzielen, hatte aber hierin ebenso wenig wie bei Ersatz des Cocaïns durch Eucaïn B Erfolg. Besser glückte die Verwendung von Tropacocaïn. Hiervon sind allerdings 3, bei Operationen in den höheren Partien des Unterkörpers sogar 5 cg erforderlich; aber diese Quantitäten hatten in 16 Fällen keinerlei Nebenwirkung im Gefolge. (Centralbl. Chirurg. *1901.* No. 9.) *sp*

Pharmakologische Revue.

Von Bolognesi.

Acetopyrin. In Uebereinstimmung mit vorliegenden Erfahrungen stehen diejenigen des Verf. bei 10 Kranken. Als Antirheumaticum den anderen Mitteln ebenbürtig, hat es den Vorzug, keinerlei Störungen des Magens oder des Nervensystems herbeizuführen. Es setzt prompt die Temperatur und parallel damit die Pulsfrequenz herab. Als Analgeticum wirkt es gut bei schweren Neuralgien, auch scheint es gegen Blenorrhoe wirksam. Wesentlich ist, dass die Elimination durch den Harn nicht zu Veränderungen des Nierenparenchyms führt. — Citrophen ist bekanntlich Citronensäure-*p*-phenetidid, von dem Verf. merwürdigerweise eine besonders gute Wirkung deshalb erwartet, weil es 3 Phenetidinreste enthält. Seine praktischen Erfahrungen erweisen das Mittel als gutes Analgeticum und Antipyreticum. Bei fieberhaften Krankheiten, besonders bei Phthise, ruft es allerdings gleichzeitig Schweissbildung hervor. Besonders hervorzuheben ist die völlige Unschädlichkeit und der angenehme Geschmack, welche die Anwendung auch bei Kindern ermöglichen. (Bull. gén. de Thérap. *1901.* **141**, 437, 502.) *sp*

Ueber die Eiweisskörper der Thymusdrüse. Von W. Huiskamp. (Ztschr. physiol. Chem. *1901.* **32**, 145.)

Ueber die bakteriolytischen Wirkungen der Typhus- und Choleraimmunsera unter aëroben und anaëroben Verhältnissen. Von Harold Walker. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 429.)

Zur Blutgefrierpunktsbestimmung bei Typhus abdominalis. Von Waldvogel. (D. med. Wochenschr. *1901.* **27**, 252.)

Versuche zur Deutung der temperaturerniedrigenden Wirkung krampferregender Gifte. Von Erich Harnack. (Arch. experiment. Pathol. *1901.* **45**, 447.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die biologischen Verfahren der Abwässerreinigung.

Von A. Calmette.

Die verschiedenen Systeme werden übersichtlich beschrieben und bezüglich der erzielten Erfolge besprochen. Am geeignetsten erscheint das von der Stadt Manchester angenommene, bei welchem das Wasser zunächst 24 Stunden in einem Faulgraben bleibt, um dann in 2 nach einander geschalteten Luftbecken aus Schlacken vollständig mineralisirt zu werden. Dieses Verfahren hat Verf. in Gemeinschaft mit Rolants für die Abwässer des Schlachthofes von Lille erprobt und völlig bewährt gefunden. Es dürfen nur die zu reinigenden Wässer keine Chemikalien enthalten, welche die Entwickelung der Bakterien hindern. Enthalten sie andererseits Fettsubstanzen oder unlösliche Stickstoffsubstanzen in grösserer Menge, so empfiehlt sich aus ökonomischen Gründen deren vorherige Extraction. (Rev. d'Hygiène *1901.* **23**, 216.) *sp*

Desinfection mittels Capillar-Doppellampe.

Von Piorkowski.

Um Zersetzung von Flüssigkeiten, welche sich bei längerem Erhitzen zerlegen würden, zu vermeiden, sowie um gleichmässiges und gefahrloses Verdampfen feuergefährlicher Flüssigkeiten zu ermöglichen, soll die genannte Lampe dienen. An eine gewöhnliche Spirituslampe sind 3 geschweifte Bügel angelöthet, welche einen ringförmigen Flaschenhalter tragen. Auf den Bügeln ruht fest, aber frei herausnehmbar, ein Verdampfungsteller. Die zu verdampfende Flüssigkeit wird in eine Flasche mit langem, eine sehr feine seitliche Oeffnung für den Eintritt von Luftblasen besitzendem Halse, die in den oben erwähnten Flaschenhalter passt, gefüllt. Die Flasche wird durch einen Ring mit daran befestigter Dochtplatte verschlossen und umgekehrt in den Halter eingespannt. Die Dochtplatte saugt sich nun voll Flüssigkeit, welche durch die Erwärmung des Verdampfungstellers mittels der Spirituslampe verdampft und dann ständig durch nachgesaugte Flüssigkeit ersetzt wird. Die Lampe wurde zu Desinfectionszwecken benutzt, indem eine

40-proc. Formaldehydlösung, welche von Dr. Speier & v. Karger eigens präparirt und mit dem Namen „Tysin" belegt wurde, damit verdampft wurde. Zur Verdampfung gelangt im Allgemeinen das 4-fache Volumen des verbrannten Spiritus. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 406.) *sp*

Kurze Mittheilung über experimentelle Untersuchungen mit säurefesten, Tuberkelbacillen ähnlichen Spaltpilzen.

Von Hölscher.

Die vergleichenden Untersuchungen erstreckten sich auf 3 Arten, den Butterbacillus Petri-Rabinowitsch, den Gras- und den Timotheebacillus Moeller's. Diese sind morphologisch dem echten Tuberkelbacillus mehr oder weniger ähnlich, culturell durch das Wachsthum bei niedrigen Temperaturen und durch die Farbstoffbildung von ihm verschieden. Auch direct aus dem Thierkörper lassen sie sich in üppigen Culturen züchten. Sie sind für Thiere pathogen, vermögen aber nicht Erscheinungen der echten Tuberkulose zu erzeugen. Da indessen der Thierversuch im Frühstadium zu Verwechselungen führen kann, so ist die Differenzirung durch die Reincultur am sichersten. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 425.) *sp*

Untersuchung über das Verhältniss zwischen den morphologischen und den biologischen Eigenschaften der Mikroorganismen. Von Claudio Fermi und U. Cano-Brusco. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 473.)

Ueber neue Bakterien. Von Teisi Matzuschita. (Centralbl. Bakteriol. *1901.* **29**, 377.)

Die Rauchgase von Paris. II. Theil. Von Armand Gautier. (Rev. d'Hygiène *1901.* **23**, 193.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber ein titanhaltiges Eisenerz aus Norwegen.

Von Nicholas J. Bluman.

Verf. hat ein titanhaltiges Eisenerz aus Norwegen mit folgendem Resultat analysirt: Eisenoxydul 40,01 = 31,1 Proc. Fe, Titansäure 43,75 Proc., Magnesiumoxyd 3,11 Proc., Manganoxydul 0,23 Proc., Thonerde 4 Proc. und Kieselsäure 8,90 Proc., letztere beiden in der Gangart. Das Erz enthielt zu rosettenartigen Gruppen angeordnete Krystalle, der Bruch war muschelig, die Härte 6, das spec. Gewicht 5,163, der Strich schwarz. Das Erz war schwach magnetisch. (Chem. News *1901.* **83**, 181.) *γ*

Zur Frage nach der Bildungsart der Lothringer oolithischen Eisenerze.

Von O. Lang.

Ueber die Bildungsart der oolithischen Eisenerze haben neuerdings wieder zwei französiche Geologen Theorien aufgestellt, die sich völlig widersprechen, die aber darin übereinstimmen, dass man eine ursprüngliche, echt metasomatische Ablagerung annehmen müsse. Villain nimmt an, dass das Relief des Meeresbodens bei der Ablagerung des Haupt- und grauen Erz-Lagers im Allgemeinen dem noch jetzt von dessen Sohle dargestellten topographischen Bilde entsprach; längs den Gebirgsspalten traten eisenhaltige Quellen aus, deren Wasser das Eisen hauptsächlich als Carbonat, nur nebenbei als Silicat und Phosphat führte und bei der Mischung mit Meerwasser als Oxyd ausschied. Die Anhäufung solcher Niederschläge in der Nähe von Quellen bewirkte die Entstehung der linsenförmigen Ablagerungen. Durch Strömungen, Bodenunebenheiten etc. wurde das Eisenoxyd weggeführt und häufte sich in Gestalt von Oolithen um organische Körperchen an und lagerte sich inmitten einer chloritischen Masse ab („graues Lager"). Nach dieser Theorie ist nicht zu erklären, wie aus den Zubringerspalten nach andauernder Ablagerung das Eisen durch die Zwischenmittel hindurch in die mittleren und oberen Lager gelangt sein könnte. Rolland legt nun die Unwahrscheinlichkeit dar, dass die gegenwärtige Topographie der Eisenoolithlager auch diejenige des Bodens der Jurameere gewesen sei; das jetzt nachweisbare gewellte Relief sei auf Faltungen des Schichtensystems zurückzuführen, und die Verwerfungsspalten seien erst später als die Schichtensteifen entstanden; die Zonen grössten Eisenreichthums scheinen unabhängig von den Spalten zu sein. Nach seiner Meinung ist das Material der Erze von continentaler Herkunft, von den Küsten aus dem Jurameer zugeführt und gleichzeitig mit den kalkigen Schichtmassen abgelagert worden. Der Eisengehalt stamme aus zersetzten Schwefelkiesen oder aus entkalkten eisenhaltigen Kalksteinen. Einfacher als diese Theorien ist die Annahme des Verf.,[2]) dass der Erzgehalt erst secundär und von den Gebirgsspalten aus eingeführt ist, wobei nicht nur die Zuführung von Eisenlösung maassgebend war, sondern auch die Vertheilung der primär abgelagerten Aragonit-Oolithe in den benachbarten Schichtkörpern. (Glückauf *1901.* **37**, 306.) *u*

Die Deckgebirgsschichten des Ruhrkohlenbeckens. Von Middelschulte. (Glückauf *1901.* **37**, 301.)

Ueber das Klondyke-Goldfeld.[3]) Von Swedmark. (Berg.- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 178.)

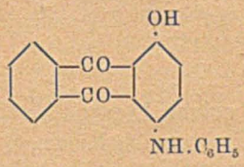
[2]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 161; Repert *1899.* **23**, 265.
[3]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 73.

13. Farben- und Färberei-Technik.

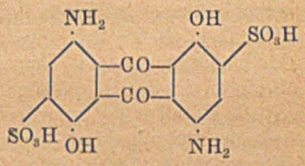
Ueber die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Alizarinfarben-Chemie.

Von A. Buntrock.

Verf. weist darauf hin, dass die sog. Liebermann und v. Kostanecki'sche Regel[4]), nach welcher von den Derivaten des Anthrachinons nur die Oxyderivate als Farbstoffe praktisch verwerthbar sind, und zwar auch nur dann, wenn sie mindestens 2 Hydroxylgruppen in ortho-Stellung (1,2-Stellung), der für das Färben auf Metallbeizen angeblich nöthigen Alizarinstellung, enthalten, eine Regel, welche immer noch in allen, auch den neueren und neuesten Lehrbüchern der Farbenchemie als unumstössliches Dogma variirt wird, angesichts der Entwickelung der Anthrachinonfarben-Chemie in dem letzten Jahrzehnt als nicht mehr zutreffend bezeichnet werden muss. Allerdings entsprechen der Liebermann und v. Kostanecki'schen Regel die älteren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin, Alizarin-Orange, -Granat, -Cardinal, -Roth S, -Grün, -Blau etc., ferner die Trioxyanthrachinone: Anthracenbraun, Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Alizarin-Orange G, -Schwarz P etc., das Tetraoxyanthrachinon: Alizarin-Bordeaux, das Pentaoxyanthrachinon: Alizarin-Cyanin R und die Hexaoxyanthrachinone: Rufigallol, Anthracen-Blau WR, Alizarin-Cyanin RR etc., dagegen nicht mehr die neueren Condensationsproducte von Oxyanthrachinonen und Polyoxynaphthalinen mit aromatischen Aminen, und ebenso nicht eine Reihe von Amidooxyanthrachinonsulfosäuren, Producte, welche in grosser Zahl von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (R. E. Schmidt), der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning erhalten worden sind. So färbt das aus dem nicht färbenden und damit der Regel entsprechenden Chinizarin mit 1 Mol. Anilin erhaltene Condensationsproduct:



nach der Sulfirung, trotzdem es noch eine Hydroxylgruppe weniger enthält als Chinizarin, mithin überhaupt nur eine Hydroxylgruppe aufzuweisen hat, chromirte Wolle grün-blau, ungebeizte Wolle dunkel blau. Das Condensationsproduct mit 2 Mol. Anilin, das also eine Hydroxylgruppe überhaupt nicht mehr enthält, liefert eine Sulfosäure, die einen rein grünen, sehr echten Farbstoff darstellt: Alizarin-Cyaningrün (Bayer). Der Farbstoff färbt ungebeizte und gebeizte Wolle in fast gleichen Tönen, da er in Folge der Abwesenheit von Hydroxylgruppen natürlich wirklich beizenfärbende Eigenschaften nicht mehr besitzt. Ferner färbt beispielsweise Diamidoanthrarufindisulfosäure:



(im Handel als Alizarinsaphirol B, Bayer) ungebeizte Wolle in rein blauen, ausserordentlich lichtechten Tönen, und mit Thonerde gebeizte Baumwolle gleichfalls in rein blauen und lichtechten, chromirte Baumwolle hingegen in wesentlich grüneren, jedoch ebenfalls sehr echten Tönen. Die Liebermann und v. Kostanecki'sche Regel hat für die neueren Anthrachinonfarbstoffe nicht mehr Gültigkeit, da Oxyanthrachinonfarbstoffe, welche Hydroxylgruppen nicht in ortho-Stellung enthalten, zum Färben gebeizter und ungebeizter Textilmaterialien, ja sogar solche Anthrachinonfarbstoffe, welche Hydroxylgruppen überhaupt nicht enthalten, zum Färben von thierischen Fasern ausserordentlich werthvoll sein können. (Rev. générale des matières colorantes *1901.* **5**, 99.) *c*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Explosibles Gas in einer Erzgrube.

Von F. W. Grey.

Da Gasexplosionen in Erzgruben zu den Seltenheiten gehören, so beschreibt Verf. einen Fall genauer, der in der Hutti-Grube bei Deccan in Hyderabad (Indien) vorkam. Es handelt sich um den Abbau von Golderzen an einer Stelle, wo Anzeichen alter Goldgewinnung durch die Eingeborenen vorhanden sind. Das Gestein ist ein Hornblendeschiefer, identisch mit dem des Colar-Goldfeldes. Die Explosionen traten auf, wenn alte verschlossen gewesene Baue wieder angebohrt wurden, wobei auch häufig fauliges Wasser ausfloss. Das Gas ist offenbar Grubengas gewesen. Auch aus anderen Erzgruben sind solche Fälle bekannt. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 405.)

Es handelt sich in allen diesen Fällen immer darum, dass der sog. „alte Mann" irgendwie geöffnet wird. Ist in diesen alten Bauen in grosser Tiefe Holz lange Zeit unter Luftabschluss in feuchtem Zustande stehen geblieben, so treten fast immer explosible Gasgemische auf.[5])

Das Elmore'sche Aufbereitungsverfahren mit Anwendung von schweren Oelen auf der Kupfergrube Glasdir bei Dolgelly, Nord-Wales.

Von D. Dörffel.

Die Grube Glasdir baut in cambrischem Schiefer eine mit Schwefel- und Kupferkies imprägnirte Zone ab. Die Tonne Erz enthält 1—1½ Proc. Kupfer, 20—30 g Silber, 2½ g Gold. Man bereitete das Erz auf Setz-

[4]) D. chem. Ges. Ber. *1885.* **18**, 2145 und *1893.* **26**, 1574.
[5]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1896.* **20**, 8.

maschinen und Stein'schen Herden auf, gewann dabei aber nur 14½ Proc. des Metallgehaltes, da die Kiese in Schüppchen zerstäuben, oben auf dem Wasser schwimmen und wegfliessen. Elmore bemerkte, dass die Kies-Schüppchen an jedem Oelflecke hängen blieben, und gründete hierauf ein neues Verfahren. Man verarbeitet jetzt täglich 50 t. Das Erz wird in Steinbrechern und Walzen zerkleinert, in Huntingdon-Mühlen nass vermahlen; die Trübe läuft in einen horizontalen rotirenden Cylinder, in welchen ein Strom Oel einfliesst. Der Cylinder hat Rippen und Becher, um eine vollständige Durchmischung und das Austragen des Erzes zu besorgen. Die Trübe und das Oel gehen dann in einen Spitzkasten, wo Oel und Kies sich trennen. Die Trübe mit den Silicaten geht auf die Halde. Das Oel wird noch weiter von einem Trüberest geschieden und in Centrifugen mit Rippen vom Erze getrennt; letzteres sammelt sich am Boden und an den Seiten, das Oel fliesst oben ab. Der Schlich enthält noch einige Procente Oel, er wird in einer anderen Centrifuge mit Siebwänden mit wenig Wasser ausgewaschen, wobei ein Erzrückstand mit nur 2—3 Proc. Feuchtigkeit und Spuren von Oel zurückbleibt. Das Oel ist Rückstandsöl der Petroleum-Raffinerien vom spec. Gew. 0,9. Der Oelverlust stellt sich auf 7—10 l pro 1 t à 6—7 Pf. Der Process incl. Zerkleinerung mit Dampfbetrieb stellt sich pro 1 t auf M 6. Die Schliche enthalten jetzt 10 Proc. Cu, 250 g Ag, 25 g Au; sie gehen an die Hütten in Swansea. — Versuche mit diesem Oelverfahren ergaben, dass die Oele nur Mineralien der Kies- und Glanzgruppe einhüllen, mit Ausnahme von Zinkblende. Silicate, Quarz, Magneteisen, Zinkblende, Schwer-, Eisen- und Kalkspath werden vom Oel nicht ergriffen und gehen in die Trübe, dagegen werden sehr fein vertheilte Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, auf die Oberfläche des Wassers gebracht, z.B. wird Gold, in Chloridlösung durch Ferrosulfat gefällt, sofort vom Oel entfernt. Verf. giebt noch eine Tabelle mit den Versuchsergebnissen einer grossen Anzahl verschiedener Mineralien, ebenso genaue Zeichnungen der Anlage. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 177.)

Diese Erfindung kann für das Aufbereitungswesen sehr wichtig werden. u

Beitrag zum Raffiniren des Kupfers und seiner Legirungen.

Unter den Mitteln, welche angewendet werden, um das Kupfer vor dem Gusse von absorbirten Gasen und Oxydul zu reinigen, nimmt das leicht oxydirbare Magnesiummetall die erste Stelle ein. Besonders die grösseren Werke Deutschlands, welche Kupfer zu Kabeln, Leitungsdrähten und elektrischen Apparaten verarbeiten, benutzen dieses Metall nach folgendem Verfahren. Das Kupfer wird nach bekannter Methode geschmolzen. Ist die Schmelze zum Ausgiessen fertig, so entfernt man oberflächlich die Schlacke und taucht dann das vorher gut angewärmte Magnesiummetall in Form von Würfeln oder hydraulisch gepressten Stangen in das Kupferbad unter. Am besten gelingt dies, wenn das Stück Metall mit Kupferdraht an das eine Ende einer kupfernen Stange geschnürt und mit derselben unter gleichzeitigem Rühren in das geschmolzene Kupfer eingeführt wird. Man umgiebt auch wohl das Magnesium, um übermässige Verluste durch Verbrennen zu vermeiden, mit Hülsen von dünnem Kupferblech. Das schmelzende Magnesium vertheilt sich in der Kupferschmelze und tritt sofort in Action. Der absorbirte freie Sauerstoff sowohl, als auch der an die schweflige Säure, Kohlenoxyd und Kupferoxydul gebundene vereinigen sich mit dem Magnesium und bilden Magnesia, welche als Schlacke an die Oberfläche der Schmelze steigt. Der frei gewordene Schwefel und die Kohle steigen ebenfalls nach oben und verbrennen. Das Kupfer des Kupferoxyduls vereinigt sich mit der Kupferschmelze. Das starke Wallen des geschmolzenen Kupfers, welches nach dem Eintauchen des Magnesiums eintritt, befördert diesen Vorgang. Nach kurzer Zeit ist das Metallbad von allen Beimengungen befreit, und wenn die Schlacke abgezogen ist, wird zum Gusse geschritten. Bei richtigem Arbeiten sind die erzielten Güsse vollkommen dicht. Dieses ältere Raffinirverfahren ist neuerdings vereinfacht worden. Das Einführen des Magnesiums in geschmolzenes Kupfer setzt immerhin eine gewisse Uebung voraus und ist auch nicht ohne Gefahr für die Arbeiter, da bei ungeschicktem Arbeiten das Magnesium, ohne in Wirkung zu treten, an der Oberfläche des Kupfers verbrennt oder brennend emporgeschleudert wird. Diese Mängel des Verfahrens fallen fort, wenn das Magnesium in Form einer Kupferlegirung angewendet wird. Bis vor kurzer Zeit war es jedoch fast unmöglich, hochprocentige Kupfermagnesiumlegirungen herzustellen. Die Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen, stellt aber gegenwärtig nach einem patentirten Verfahren jede beliebige Kupfer-Magnesiumlegirung mit garantirter Zusammensetzung zu billigem Preise her. Gewöhnlich wird eine Legirung von genau 50 Proc. Kupfer und 50 Proc. Magnesium angewendet. Dieselbe wird aus reinstem elektrolytischen Kupfer und aus fast chemisch reinem Magnesium hergestellt. Sie besitzt das spec. Gew. 2,97, schmilzt bei 450° C. und hat auf dem strahlenförmigen Bruche eine röthlich-graue Farbe. Die Legirung ist sehr spröde und lässt sich mit dem Hammer leicht zerkleinern. Das Einführen derselben in geschmolzenes Kupfer bietet nicht die geringste Schwierigkeit und geschieht genau so, wie bei dem oben geschilderten Verfahren mit Magnesium, aber mit dem Unterschied, dass sich die Legirung ohne den geringsten Verlust und ohne jegliche Gefahr mit der Kupferschmelze mischt. Versuche haben gezeigt, dass das Magnesium in dieser Form auf die schädlichen Beimengungen des Kupfers noch schneller und vollständiger einwirkt, als reines Magnesium. In den meisten Fällen genügt ein Zusatz von 50 g Legirung auf 100 kg Kupfer. Bei Versuchen empfiehlt es sich jedoch, zunächst probeweise 20 g auf 100 kg zu verwenden und dann allmälich höher zu gehen, bis die gewünschte Wirkung eintritt. Ein höherer Zusatz der Legirung bis 100 g und darüber wirkt auf die Dichtigkeit und Festigkeit des Kupfers sehr günstig ein. Das Kupfer wird härter und daher widerstandsfähiger. — Auch eignet sich die Magnesiumkupferlegirung nicht allein zum Raffiniren des Kupfers, sondern auch zum Reinigen aller Kupferlegirungen, wie Rothguss, Bronze, Messing etc. Es ist ferner ohne Zweifel, dass Kupfer und Kupferlegirungen mit einem Gehalte bis zu 5 Proc. Magnesium noch sehr brauchbare und wahrscheinlich einmal sehr geschätzte Metalle liefern. (Nach einges. Original.) *c*

Winke zur Prüfung von Werkzeugstahl. Von Sergius Kern. (Chem. News *1901.* **83**, 181.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Die commercielle Elektrolyse des Wassers.

Von W. Dürer.

Die Zerlegung des Wassers geschieht im Grossen am besten mit Eisenelektroden, die sich in einer 14-proc. Lösung von Aetznatron befinden, während die sie umgebenden Räume durch ein metallisches Septum getrennt sind, das als Zwischenelektrode dient. An seinen Oberflächen scheiden sich wegen der zu geringen Grösse des Spannungsabfalls von ihnen zu den Elektroden keine Gase ab. Die Hauptverwendung des erhaltenen Wasserstoffs ist die für Luftballons, namentlich insofern diese militärischen Zwecken dienen, die beiden auftretenden Gase können auch mit Vortheil zur Herstellung des Knallgasgebläses für Löth- und Beleuchtungszwecke, für Glasöfen etc. verwendet werden. In Rom besteht eine Fabrik für die Wasserelektrolyse, welche 0,086 cbm Wasserstoff für die P.S.-Stunde herstellen kann. Dort kostet 1 cbm Wasserstoff und ½ cbm Sauerstoff 16 Pf. Eine Fabrik in Brüssel liefert bei derselben Arbeitsleistung 0,12 cbm. Verf. giebt an, dass die Anlagekosten einer Installation von 100 P.S., welche ihren Strom von einer elektrischen Centrale erhält, M 88000 betrage. (Elektrochem. Ztschr. *1901.* 8, 1.) *d*

Gewinnung von Zink im elektrischen Ofen.

Nach Casaretti und Bertani.

Zu diesem Zwecke wird ein besonderer elektrischer Ofen mit Lichtbogen und schwingender Elektrode verwendet. Doch scheint der elektrische Ofen mit Widerstand sich besser für die Destillation zu eignen als der mit Lichtbogen. Das Zinkoxyd wird mit 20—30 Proc. Koks gemischt, dem etwas Kalk zur Aufnahme der Silicate zugefügt worden ist. Die Mischung wird dann zu Briquettes geformt. Ein Ofen von 200 P. S. giebt 100 kg Zink in der Stunde. (L'Ind. électro-chim. *1901.* 5, 8.) *d*

Ueber Stassano's elektrometallurgischen Process.

Von E. Fumero.

Dieser Process bezweckt, die im Hochofenbetriebe benutzte Verbrennungswärme der Kohle in der Metallurgie des Eisens durch die des Volta'schen Bogens zu ersetzen, was besonders vortheilhaft sein wird, wo Brennmaterial zu billigem Preise nicht zur Verfügung steht. Aus dem gerösteten und gepulverten Eisenerz wird zuerst mittels eines magnetischen Separators ein an Eisen reiches Mineral bereitet: In diesem werden durch die Analyse die Bestandtheile bestimmt, um die Menge der Kohle zu berechnen, welche zur Reduction des Metalles nöthig ist. Hierauf wird nun das Mineral mit den erforderlichen Mengen Holzkohlenpulver und Theer, dessen Kohlengehalt bekannt ist, und schlackenbildendem Zuschlag vereinigt und der so erhaltene Teig in einer Rotirmaschine zu Kugeln geformt. Diese werden in einen Galeerenofen gebracht und der Einwirkung des elektrischen Bogens ausgesetzt. Zuerst ist die Reaction stürmisch, später wird dieselbe ruhig, und die Menge der erforderlichen Wärme nimmt immer ab. Aus einem 150 P. S. erfordernden Ofen werden in 1½—1¾ Std. beinahe 30 kg Schmiedeeisen erhalten. Die vorherige Analyse erlaubt auch, die Mischung in geeigneter Weise zu reguliren, um statt Schmiedeeisen einen Guss mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt darzustellen. Verf. giebt auch Berechnungen der Kosten der nöthigen Kraft und des so erhaltenen Eisens pro 1 t, aus denen sich ergiebt, dass das Verfahren besonders anwendbar ist, wo Wasserkräfte vorhanden sind. Die Anlage, in der das Verfahren jetzt ausgeübt wird, liegt bei Darfo (Prov. Brescia) und benutzt die Kraft von 5 cbm Wasser pro Sec. mit einem Falle von 30 m. (L'Elettricità *1901.* **20**, 161.) ζ

Ueber das Princip der natürlichen Elektrisirung. Von M. Frank. (Elektrochem. Ztschr. *1900.* **7**, 184, 199, 233, 266; *1901.* **8**, 3.)

Zur Theorie der Elektrolyse. Von G. Platner. (Elektrochem. Ztschr. *1901.* 8, 8.)

Die elektrolytische Dissociation der Lösungen. Von S. Arrhenius. (L'Ind. électro-chim. *1900.* **4**, 105; *1901.* **5**, 9.)

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