Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 11. Mai 1901. **(Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 38.)** **No. 17. Jahrgang XXV.**

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

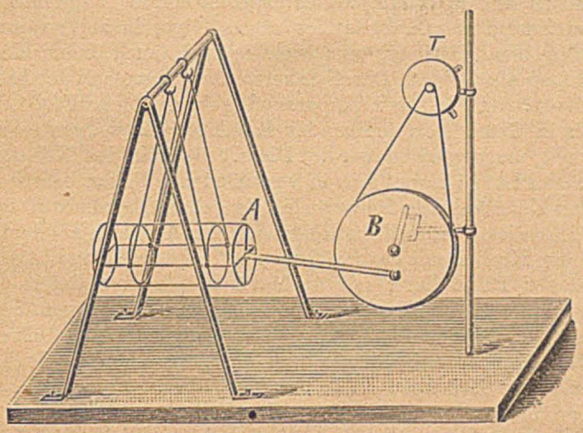
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Schüttelapparat.

Von J. Alfa.

Wie die Skizze andeutet, besteht der Schüttelapparat aus einem Drahtkorb *A*, welcher beim Drehen des Schwungrades *B* mittels der excentrisch angebrachten Stange wie eine Schaukel bewegt wird. Um 1 l Flüssigkeit zu schütteln, verwendet Verf. ein Schwungrad von



22 cm Durchmesser, welches durch eine Rabe'sche Turbine *T* in Bewegung gesetzt wird. Die excentrische Stange befindet sich 4 cm vom Mittelpunkt des Rades. Die Schaukel kann man auch direct mit dem Stativ, an welchem das Schwungrad und die Turbine befestigt sind, durch eine Stange verbinden. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- und Genussm. *1901.* **4**, 250.) *st*

Ueber das radioactive Blei. (2. Mittheilung.)

Von K. A. Hofmann und Eduard Strauss.

Die neuesten Versuche der Verf. sind mit Materialien ausgeführt worden, die sie zum grössten Theile aus Bröggerit und Pechblende abschieden. Das nach Entfernung von Kupfer, Wismuth etc. erhaltene unlösliche Sulfat, welches durch Kathodenstrahlen activirt wurde, wurde nach der Zersetzung durch Soda in Chlorid übergeführt und dieses fractionell aus Wasser krystallisirt. Die activirbare Substanz häuft sich dann in den leichter löslichen Theilen an. Ausserdem enthalten diese, falls sie aus Pechblende hergestellt wurden, noch ein Metall von ganz absonderlichen Reactionen, welches manche Aehnlichkeit mit dem Ruthenium zeigt, sich aber durch sein Sulfat von diesem unterscheidet. Das Ruthenisulfat ist eine orange-gelbe, zerfliessliche, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, während das neue Sulfat weiss gefärbt ist und sich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst. Auch verträgt das neue Sulfat eine Temperatur von 400—500°, ohne sich merklich zu zersetzen. Erhitzt man es mit Soda bei Luftabschluss auf 450°, so geht beim nachfolgenden Ausziehen mit Wasser der grösste Theil farblos in Lösung, der Rückstand ist gelb. Das Aequivalentgewicht dieser gefärbten Beimengung ist viel niedriger als das des Bleies. Aus der Analyse des Sulfates ergiebt sich ein Aequivalentgewicht des Metalles = 50,46. Ist letzteres 2-werthig, dann ist das Atomgewicht = 100,92. Es wäre dies das homologe Mangan. — Die andere Componente der leichtest löslichen Fractionen steht dem gewöhnlichen Blei viel näher als die erwähnte färbende Substanz. Das Jodid ist gelb (das der eben erwähnten Componente dunkelroth); das Aequivalentgewicht ergiebt sich zu 85,98, was unter der Annahme, dass das betr. Metall im Sulfat 2-werthig ist, einem Atomgewicht = 171,96 entsprechen würde. Es läge möglicherweise das höhere Homologe des Zinns vor, also das Metall, welches die Lücke zwischen Zinn und Blei im periodischen System ausfüllt. — Was die Strahlungsfähigkeit anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass die durch Kathodenstrahlen activirten Sulfate ihre Wirksamkeit bis jetzt 5 Wochen lang beibehielten. Durch ¼-stündiges Erhitzen bis zur Rothgluth wird die Strahlungsfähigkeit nicht aufgehoben, sondern nur wenig vermindert. Die Activirbarkeit durch Kathodenstrahlen ist dem Sulfat eigenthümlich, und dieses besitzt auch die Emissionsfähigkeit, während das (durch Behandlung mit wässerigem Schwefelammonium erhaltene, getrocknete) Sulfid diese Eigenschaft in latenter Form zurückhalten kann. Weiter können die sichtbare Phosphorescenz und die für das menschliche Auge unsichtbare Radioactivität bei demselben Materiale (dem activirbaren „Radiobleisulfat") nach theilweiser chemischer Umwandlung durch die Wirkung der Kathodenstrahlen erzeugt werden. Die von den Verf. beobachteten Strahlen sind zweifellos den Becquerelstrahlen nahe verwandt und werden erregt durch Kathodenstrahlen. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 907.) *β*

Refraction wässeriger Kohlenhydratlösungen.

Von Stolle.

Verf. wünschte, die noch ununtersuchte Frage zu beantworten, ob die Erscheinungen der Multirotation von Veränderungen des Brechungsvermögens begleitet sind, und stellte deshalb Versuche mit je 7—8 verschieden concentrirten wässerigen Lösungen wasserfreier Glykose, Fructose und Galaktose an. Die Zahlenresultate ergaben, dass bei Lösungen zwischen c = 1 bis c = 25 (merklicher aber für die höheren Concentrationen) beim Stehen von 10 Min. bis 24 Std. nach dem Auflösen sowohl Concentration als specifisches Gewicht und (proportional der Concentration) die Brechungsexponenten (und bei Glykose und Galaktose auch specifisches Brechungsvermögen) etwas zunehmen, obwohl die Veränderlichkeit meist nur die vierte oder fünfte Decimale betrifft. Bei Fructose, die auch nach 6 Std. geprüft wurde, zeigten sich einige Unregelmässigkeiten, die vorerst noch nicht erklärt werden können. Verf. glaubt, dass diese Erscheinungen entschieden zu Gunsten der sogen. Hydrat-Theorie der Birotation sprechen, behält sich aber weitere Mittheilungen noch vor. (Ztschr. Zuckerind. *1901.* **51**, 335.)

Die Frage, ob Bestehen und Sinken der Birotation der d-Glykose mit einer Veränderung des Brechungsindex verknüpft sei, untersuchten schon Guye und König; sie fanden keine Veränderung vor und sprachen sich daraufhin gegen die Hydrat-Theorie aus. Diese bietet bekanntlich überhaupt grosse Schwierigkeiten, u. a. die, dass die Hydrate der Zuckerarten auch Multirotation zeigen, was schwer mit der Annahme vereinbar ist, dass die constante Drehung an die Bildung eines Hydrates geknüpft sei. — Die Veränderlichkeit der specif. Gewichte hat auch Trey bereits beobachtet und aus dieser und ähnlichen Beobachtungen gefolgert, dass dem Glykose-Anhydrid und Glykose-Hydrat ganz verschiedene Individualität zukommen soll. — Diese Fragen sind jedenfalls noch sehr dunkel und lassen die Fortsetzung der sehr interessanten Stolle'schen Untersuchungen höchst wünschenswerth erscheinen. λ

Die Verbrennungswärme als Factor bei der analytischen Untersuchung von Oelen; die Verbrennungswärme einiger Handelsöle. Von H. C. Sherman und J. F. Snell. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 164.)

2. Anorganische Chemie.

Legirungen und deren Darstellung im elektrischen Ofen.

Von Lewis P. Hamilton und Edgar F. Smith.

Die Verf. stellten die Legirungen in einem elektrischen Ofen dar, welcher folgende Construction besass. In halber Höhe eines Dixon'schen Graphittiegels, welcher eine innere Weite von 5 cm und eine Tiefe von 7 cm hat, geht durch die Tiegelwand hindurch die negative Kohlenplatte von 1,5 cm Durchmesser, während die positive Kohlenplatte von geeigneter Länge und 2 cm Durchmesser von oben in die Mitte des Tiegels so weit hineinragt, dass vom Boden aus ca. 3 cm Abstand bleiben. Der Tiegel wird derart in einen zweiten Graphittiegel concentrisch eingesetzt, dass ringsum ein Raum von 1 cm vorhanden ist, welcher mit Magnesia ausgefüllt wird. Als Deckel dient eine Kohlenplatte von 1,5 cm Dicke, welche in der Mitte durchschnitten ist, und deren Hälften halbkreisförmige Ausschnitte haben zum Durchlass der positiven Kohle. Um kohlenstofffreie Producte zu erhalten, wird der innere Tiegel mit Magnesia ausgekleidet. Das zu schmelzende Material wird in den Tiegel hineingebracht, bis gerade die von der Seite her einmündende negative Kohle bedeckt ist, danach wird der Flammenbogen zwischen den beiden Polen mittels eines dünnen Kohlenstiftes in Gang gesetzt. Der Deckel wird theilweise aufgelegt und das noch rückständige Ausgangsmaterial nach und nach zugesetzt, bis sich 150—200 g im Tiegel befinden. Hierauf wird der Tiegel vollständig geschlossen und 10—15 Min. der Strom durchgeleitet. Derselbe betrug 145—165 A. und hatte eine Spannung von 25—70 V., im Durchschnitt von 35 V. — Die Verf.

beschreiben die 10 Legirungen, welche sie dargestellt haben. 1. Die erste Legirung enthielt Kupfer, Wolfram, Eisen und Gangart. Es wurde Handelskupfer und ein Wolframstein mit einander verschmolzen, welcher vorher durch Reduction des Minerals Wolframit mit Kohle im Ofen erhalten worden war. Die Legirung war heller, aber sehr viel härter als gewöhnliches Kupfer; spec. Gew. 7,98. 2. Ferner wurde ein Titanstein aus Rutil mit Kupfer verschmolzen. 3. Columbit wurde mit Kohle reducirt und der Stein mit Kupfer legirt. Für die übrigen Legirungen bildeten folgende Materialien die Ausgangssubstanzen: 4. Metallisches Kupfer und ein Molybdänstein. 5. Chromoxyd und metallisches Kupfer. 6. Wolframstein mit gleichen Theilen Kupfer und Aluminium. 7. Metallisches Eisen, Titanstein und käufliches Wolframmetall. 8. Eisen, Chrom und Titan. 9. Columbitstein und Eisen. 10. Ein Stein aus Columbium und Tantal, Titanstein aus Rutil und Eisen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 151.) *γ*

Studien über die reducirende Kraft des Calciumcarbides.[1])

Von Fr. v. Kügelgen.

Seit man daran denkt, Calciumcarbid auch mit den Hochofengasen herzustellen, ist zu befürchten, dass eine Ueberproduction des bisher nur zur Herstellung von Acetylen benutzten Stoffes eintritt. Man wird also nach Mitteln suchen müssen, den so reactionsfähigen Körper auch anderweitig nutzbar zu machen, und es würde am nächsten liegen, ihn als Reductionsmittel zu verwenden. Verf. hat sich nun zur Aufgabe gestellt, zu prüfen, wie weit dies möglich sein wird. Er hat Versuche mit den Oxyden und Chloriden von Blei, Kupfer, Zink, Quecksilber, Zinn, Wismuth, Chrom, Mangan, Eisen und Nickel und der Mischung der Oxyde und Chloride angestellt, die Untersuchungen auf Silber, Arsen, Molybdän, Wolfram, Kalium, Natrium, Aluminium und Cer ausgedehnt und hat gefunden, dass das Calciumcarbid ein Körper von hervorragend reducirender Kraft ist. Die Stärke der Reaction ist bei den Chloriden grösser als bei den Oxyden, die zu ihrer Aufrechterhaltung mit Ausnahme des Wismuthoxydes von aussen zugeführter Wärme bedürfen. Man kann auf solche Weise reinere Metalle erhalten, als bei der Reduction durch Kohlenstoff, während ihr Gehalt an Calcium sehr gering ist. Wird so das Calciumcarbid für Laboratoriumszwecke recht brauchbar sein, so wird es auch in der Technik zur Gewinnung des Kupfers und namentlich zur Herstellung von Legirungen benutzt werden können, da es bei richtiger Wahl und Mischung von Oxyd und Chlorid der betreffenden Metalle gelingt, sie gleichzeitig zu reduciren, während ihre Reduction für sich allein Schwierigkeiten macht. Auch kann man durch gleichzeitige Reduction zwei Metalle legiren, deren Zusammenschmelzen wegen des verschiedenen Schmelzpunktes oder der leichten Verbrennbarkeit des einen von ihnen nicht wohl thunlich erscheint. Auch bei der Raffination würde das Carbid gute Dienste leisten können. Bei allen diesen Vorschlägen wäre nur darauf zu achten, nicht durch das Carbid bestehende Reductionsprocesse zu ersetzen, sondern es nur da zu verwenden, wo mit den bisherigen Mitteln keine oder nur mangelhafte Ergebnisse erzielt werden konnten. (Ztschr. Elektrochem. *1901.* **7**, 541; 557, 573.) *d*

Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Kobalts.

Von Erwin Hüttner.

Nach Literaturübersicht über die bisher dargestellten Kobaltoxyde bespricht Verf. die analytische Behandlung dieser Oxyde, wobei er der Classen'schen Methode zur Bestimmung des Kobalts den Vorzug giebt. Im experimentellen Theil behandelt Verf. die verschiedenen Darstellungsweisen der Kobaltoxyde. Ausgehend von der Erfahrung, dass die Ueberschwefelsäure und ihre Salze sich als Oxydationsmittel vortrefflich bewährt haben, und von der Thatsache, dass Manganoxydulsalze durch überschwefelsaure Salze in Mangansuperoxyd übergehen, wurde die Einwirkung derselben auf Kobaltverbindungen untersucht. Es wurde zu diesem Behufe reinstes Kobaltsulfat $CoSO_4 + 7\,H_2O$ mit einer starken Kalilauge versetzt und der erhaltene Niederschlag nach Zufügung einer Lösung von überschüssigem Kaliumpersulfat mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Vorgang, der bei der Oxydation stattfindet, entspricht der folgenden Gleichung:

$$2\,Co(OH)_2 + K_2S_2O_8 + 2\,H_2O = Co_2(OH)_6 + K_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Es wurde eine Reihe von Oxydationen mit verschiedenen Mengen von Kaliumpersulfat vorgenommen, wobei die erhaltenen Kobaltoxyde verschiedenen Formeln entsprechen, nämlich: $Co_2O_3 . 2\,H_2O$, $3\,Co_2O_3 . 5\,H_2O$, $2\,Co_2O_3 . 3\,H_2O$. In ähnlicher Weise wurde auch die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Kobaltsalze, und zwar sowohl in saurer, als auch in ammoniakalischer Lösung untersucht. — Ferner beschreibt Verf. die Oxydation mit Chlor und mit unterchlorigsaurem Alkali. Der durch Oxydation mit Chlor erhaltene Körper ist ein Kobaltoxyd von der Formel Co_2O_3, das je nach den verschiedenen Umständen mit verschiedenem, nicht constantem Wassergehalt vorliegt. Bei der Anwendung von unterchlorigsaurem Alkali als Oxydationsmittel entstehen aus Kobaltsalzen Producte, deren Sauerstoffgehalt höher ist, als dem gewöhnlichen Co_2O_3 entspricht. — Bei der Oxydation mit Jod ist die Oxydationsstufe der erhaltenen Kobaltoxyde von der Menge des angewendeten Jods abhängig. Je mehr Jod auf die gleiche Menge von Kobalt zur Oxydation zugegeben wird, um so höher steigt der Sauerstoffgehalt des resultirenden Productes, bis sich schliesslich das atomistische Verhältniss zwischen Kobalt und Sauerstoff den Zahlen 1:2 nähert. An der Existenz eines Kobaltsuperoxyds CoO_2 dürfte kaum zu zweifeln sein. — Schliesslich beschreibt Verf. die Oxydation des Kobalts auf elektrolytischem Wege. 1. Eine vereinte Wirkung von Chlor und Hypochlorit kann erhalten werden, wenn man die Kobaltlösung, der eine entsprechende Menge von Kaliumchlorid zugefügt ist, der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Die auf diesem Wege erhaltenen Niederschläge entsprechen der Zusammensetzung des Kobaltoxyds Co_2O_3. 2. Ferner hat Verf. gefunden, dass das sich an der Anode abscheidende Product kein „Superoxyd" ist, sondern in seiner Zusammensetzung vielmehr sehr annähernd dem Oxyde Co_2O_3 entspricht. (Ztschr. anorg. Chem. *1901.* **27**, 81.) *δ*

Ueber einige Reactionen des Kobalts.

Von E. Donath.

Wird concentrirte Kali- oder Natronlauge (etwa von 30 Proc. Aetzalkali aufwärts) mit einigen Tropfen einer Kobaltsalzlösung versetzt, so entsteht, wie bereits bekannt ist, eine blaue Lösung, während ein Theil des gefällten Kobaltoxydulhydrates ungelöst bleibt. Fügt man der Lauge vor dem Zusatz des Kobaltsalzes etwas Glycerin zu, so entsteht eine vollständig blaue Lösung, aus welcher sich auch beim Kochen kein Niederschlag abscheidet. Durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft, rascher durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, geht die blaue Farbe der Lösung allmälich in Grün über, indem das Kobaltoxydul wahrscheinlich in das Sesquioxyd umgewandelt wird. Die Löslichkeit des Kobaltoxyduls in concentrirter Lauge eignet sich in verschiedenen Fällen besser zum Nachweise von Kobalt als die Boraxperle. So geben Glanzkobalt, Speiskobalt, Kobaltnickelkies, ebenso Kobaltfeile nach dem Abrösten auf dem Porzellandeckel beim Kochen mit concentrirter Kalilauge eine blaue Lösung, welche bei analoger Behandlung nur noch das Kupferoxyd liefert. Während jedoch die alkalische Kupferhydratlösung auf Zusatz von Seignettesalz ihre Farbe nicht verändert, wird die blaue Kobaltoxydullösung durch genanntes Reagens entweder nahezu entfärbt, oder die Farbe geht bei concentrirteren Lösungen in's Röthliche über. Fügt man zu der mit Alkali erhaltenen blauen Lösung Cyankalium, so tritt bei Gegenwart von Kupferoxyd bekanntlich Entfärbung ein, enthielt die Lösung jedoch Kobaltoxydul, so wird dieselbe durch Cyankalium gelblich gefärbt, und an der Berührungsfläche der Lösung mit der Luft beobachtet man eine Braunfärbung. Obige Reaction der Kobaltverbindungen mit concentrirten Laugen erklärt sich Verf. in der Weise, dass das Kobalt in der blauen Lösung in nicht dissociirtem Zustande vorhanden ist, und dass die Reaction deshalb nur unter Anwendung von concentrirter Lauge eintritt, weil in dieser das Alkalihydroxyd nur in geringem Maasse ionisirt ist, während durch die fast vollständig dissociirten verdünnten Laugen die Reaction in bekannter Weise unter Abscheidung von Kobalthydroxydul verläuft. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 137.) *st*

Studien über die Lösungen von Zinnoxydulsalzen. II. Die Oxydation von Zinnchlorürlösungen durch freien Sauerstoff. Von S. W. Young. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 119.)

3. Organische Chemie.

Ueber Tritolylchlormethan.

Von M. Gomberg und O. W. Voedisch.

Die Verf. haben versucht, auf dieselbe Weise wie das Triphenylchlormethan[2]) die entsprechende Tritolylverbindung zu erhalten, was ihnen auch gelungen ist. Da die Wirkung des Aluminiumchlorids auf das Gemisch aus Kohlenstofftetrachlorid und Toluol ziemlich heftig war, so musste mit einem grossen Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff verdünnt werden, um die Abspaltung der Methylgruppen zu verhindern. Die Ausbeute ist wenig befriedigend. Beim Kochen des Tritolylchlormethans, $(C_6H_4CH_3)_3CCl$, mit Alkohol erhielten die Verf. die Aethoxyverbindung, $(C_6H_4CH_3)_3C.OC_2H_5$, welche leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann; Schmelzp. 105°. Kocht man mit Wasser, so bildet sich das Carbinol. Die Arbeit wird fortgesetzt und die Wirkung von Metallen auf die Halogenverbindung studirt werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 177.) *γ*

Ueber die Undekamethylendicarbonsäure und die Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure.

Von Gust. Komppa.

Bei der Einwirkung von reinem Bromundecylensäuremethylester (Siedep. 165° unter 10 mm Druck) auf Natriummalonsäureester erhielt Verf. eine Tricarbonsäure, die beim Erhitzen auf ca. 125° Kohlendioxyd abspaltete und in die entsprechende Dicarbonsäure übergeht. Diese letztere, von der Formel $C_{13}H_{24}O_4$, ist nicht identisch mit der Brassylsäure, wie u. A. der verschiedene Schmelzpunkt (Brassylsäure 114°, neue Säure

[1]) Vergl. auch Chem.-Ztg. *1900.* 24, 1060.

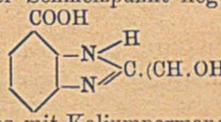
[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* 24, 374.

81—82°) zeigt. Verf. betrachtet nun diese neue bei 82° schmelzende Säure als *norm.*-Undekamethylendicarbonsäure. Dies wurde auch dadurch bestätigt, dass es dem Verf. gelang, aus *norm.*-Pimelinsäure durch Elektrosynthese dieselbe — also sicher normale — Dekamethylendicarbonsäure, $C_{12}H_{22}O_4$, zu erhalten, welche Noerdlinger aus Bromundecylsäureester durch Kaliumcyanid dargestellt hatte. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 895.) β

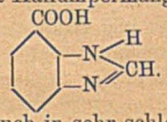
Zur Kenntniss der Griess'schen γ-Diamidobenzoësäure und der Verbindungen derselben mit Zuckerarten.

Von Bruno Schilling.

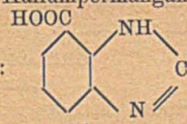
Zur Darstellung der Griess'schen γ-Diamidobenzoësäure (1:2:3) ging Verf. vom Nitrobenzaldehyd aus, welcher mittels concentrirter Chromsäurelösung in der Kälte zur *m*-Nitrobenzoësäure oxydirt wurde. Diese wurde mit Hülfe von Schwefelammonium zur *m*-Amidobenzoësäure reducirt; die acetylirte Amidobenzoësäure wurde durch Eintragen in höchst conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 nitrirt. Hierbei wird hauptsächlich 2-Nitro-3-acetylamidoproduct und wenig 3-Acetylamido-4-nitroproduct erhalten. Die Reduction der Nitroamidobenzoësäuren erfolgt mittels Zinns und conc. Salzsäure. Man fällt dann das Zinn aus der stark verdünnten salzsauren Lösung in der Wärme durch Schwefelwasserstoff aus; die salzsauren Salze der Diamidobenzoësäuren sind ausserordentlich oxydabel, ihre Lösungen müssen im Vacuum eingedampft werden. Das salzsaure Salz der 1,2,3-Diamidobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2.HCl$ (lange, weisse Nadeln) wurde, in wenig Wasser gelöst, durch eine concentrirte Lösung von Natriumacetat zersetzt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen γ-Diamidobenzoësäure liegt (unter Zersetzung) bei 190—191°. — Von den Verbindungen dieser Säure mit Zuckerarten wurde zunächst die Glyko-γ-diamidobenzoësäure, $C_{13}H_{16}N_2O_7$, dargestellt, im Wesentlichen nach den Angaben von Griess und Harrow. Die Ausbeute ist sehr schlecht; der Schmelzpunkt liegt bei 243°. Der Körper hat sicher die Constitution:



denn bei der Abspaltung des Zuckerrestes mit Kaliumpermanganat entsteht die Monocarbonsäure des Benzimidazols:



— Die Malto-γ-diamidobenzoësäure wurde auch in sehr schlechter Ausbeute erhalten, und zwar nur nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler in concentrirter wässeriger Lösung; der Schmelzpunkt liegt bei 235°. Nach Abspaltung des Zuckerrestes durch Kaliumpermanganat resultirt eine Dicarbonsäure folgender Constitution:



— Aus Isomaltose und γ-Diamidobenzoësäure konnte zwar kein Condensationsproduct in fester Form erhalten, wohl aber in Lösung dadurch nachgewiesen werden, dass aus dem Reactionsgemisch beim Behandeln mit Kaliumpermanganat die Benzimidazoldicarbonsäure ausfiel. Dagegen verbindet sich die γ-Diamidobenzoësäure mit Milchzucker zu kleinen pyramidenförmigen Kryställchen, welche bei 206° schmelzen. — Eine allgemeine Anwendbarkeit als Reagens auf Zuckerarten dürfte der γ-Diamidobenzoësäure nicht zukommen. — Versuche, auch die *m,p*-Diamidobenzoësäure mit Zuckerarten zur Condensation zu bringen, hatten ein negatives Resultat. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 902.) β

Zur Charakterisirung der Amidoazoverbindungen.

Von Richard Möhlau und Max Heinze.

Bekanntlich zeigen *p*-Amido- und *o*-Amidoazoverbindungen in mancher Hinsicht nicht unerhebliche Verschiedenheiten, welche dazu geführt haben, für diese beiden Verbindungsgruppen eine abweichende Constitution in Erwägung zu ziehen. Die Verf. haben nun das Verhalten dieser Körper gegenüber Tetramethyldiamidobenzhydrol im Hinblick auf dessen specifische Reactionsweise mit parachinoiden Körpern untersucht. Aus *p*-Amidoazokörpern und Tetramethyldiamidobenzhydrol entstehen durch Wechselwirkung neue Verbindungen, deren Unbeständigkeit gegen Säuren nicht erlaubt, sie als Chinonderivate anzusprechen, so dass also die Auffassung der *p*-Amidoazokörper als Chinonimidarylhydrazone bei dieser Reaction nicht zulässig ist. Dagegen kann man die neuen Verbindungen sehr gut als Leukauramine auffassen. Hiernach sind die *p*-Amidoazokörper bei dieser Reaction mit einem Amidowasserstoff betheiligt, wie z. B. die Gleichung

$$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + HO.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 = \underset{\text{Benzolazophenylleukauramin.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O$$

erkennen lässt. — Hinsichtlich des Verhaltens der *o*-Amidoazokörper gegenüber diesem Hydrol wurde gefunden, dass es lediglich von der Temperatur abhängt, ob die ortho-Verbindungen den para-Derivaten durchaus analog reagiren oder nicht. Während die *p*-Amidoazokörper innerhalb weiter Temperaturgrenzen ausschliesslich Leukauramine bilden, lassen die *o*-Amidoazoverbindungen nur bei mässiger Temperatur (bis 40°) Leukauramine, bei höherer Temperatur (bis 80°) aber Auramine entstehen. In diese Auramine wandeln sich daher auch die vorgebildeten Leukauramine bei höherer Temperatur um. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 881.) β

Zur Kenntniss der Isorosindulin- bezw. Isorosindon-Reaction.

Von Otto Fischer.

Nachdem die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, dass die Nitrosobasen des Anilins, sowie das Nitrosophenol bezw. Nitroso-α-naphthol überaus leicht mit β-Alkyl- bezw. -Alphylnaphthylaminen unter Bildung von Isorosindulinen bezw. Isorosindonen reagiren, schien es wünschenswerth, die Grenzen dieser Reaction festzustellen. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass die Nitrosotoluidine (z. B. Nitrosomethyl-*o*- und -*m*-toluidin), sowie Nitroso-*o*- und -*m*-kresole ebenso leicht mit β-Naphthylaminen (z. B. β-Methyl- bezw. -Phenylnaphthylamin) reagiren, wie die Nitrosoaniline bezw. Nitrosophenol. Dagegen versagen diese Reactionen, wenn in die Molekel des Nitrosoanilins bezw. Nitrosophenols zwei Alkyle in den Benzolkern, einerlei in welcher Stellung, eintreten. Untersucht wurden in dieser Richtung Nitroso-*p*-xylenol, Nitroso-*p*-thymol und -carvacrol. Diese Substanzen wirken zwar auf β-Phenylnaphthylamin leicht ein, wobei sie Farbstoffe von meist unerquicklichen Eigenschaften bilden, niemals aber wurden bei der Condensation mit Säuren oder Chlorzink etc. Farbstoffe erhalten, welche auch nur eine entfernte Analogie mit dem Isorosindon zeigten. Mit gleichem negativen Erfolge wurden die *p*-Nitrosoderivate des *sym.*-Xylenols (1,3,5) und des *v*-Xylenols (1,2,3), sowie die entsprechenden *p*-Nitrosomonoalkylxylidine in dieser Richtung untersucht. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 940.) β

Oxydation von symmetrischen, secundären Benzylhydrazinen, $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$, zu Hydrazonen, $R.CH:N.NH.CH_2.R$. Von Th. Curtius und H. Pauli. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 847.)

Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction. Von Arthur Michael. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 918.)

Ueber Benz- und Naphth-Imidazole. Von Otto Fischer. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 930.)

Ueber Pseudophenylessig- oder Norcaradiëncarbonsäure. Von W. Braren und E. Buchner. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 982.)

Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. Von M. Nencki u. J. Zaleski. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 997.)

Ueber einige aliphatische γ- und aromatische *o*-Aldehydosäuren. Von A. Bistrzycki und C. Herbst. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 1010.)

4. Analytische Chemie.

Die Verwendung von metallischem Natrium in der Löthrohranalyse.

Von Charles Lathrop Parsons.

W. Hempel, welcher zuerst auf die Verwendung von metallischem Natrium bei der Löthrohranalyse hingewiesen hat, stellte fest, dass dasselbe auf Kohle keine genügenden Resultate bei der Reduction giebt, und empfahl eine besondere Behandlungsweise des Natriums, die aber Verf. für unnöthig hält. Er verfährt folgendermaassen: Ein kleines Stück metallisches Natrium, nicht mehr als 3 oder 4 mm im Durchmesser, wird auf glatter Oberfläche flach ausgehämmert. Die zu reducirende Substanz pulvert man, streut sie auf das Natrium und presst sie in dasselbe mit dem Hammer hinein. Die Masse wird dann mit der Messerklinge geknetet und zu einer kleinen Kugel geformt. Nachdem man dieselbe in eine geringe Vertiefung eines Stückes Holzkohle gelegt hat, wird sie angezündet. Eine Flamme tritt augenblicklich auf, und die Reaction ist beendet. Der Rückstand wird nun vor dem Löthrohr erhitzt, worauf die Bestandtheile wie gewöhnlich erkannt werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 159.) γ

Bemerkungen über den Nachweis und die Bestimmung von Salpetersäure in Verbindung mit den Alkalimetallen.

Von E. P. Perman.

Verf. hat beobachtet, dass die Nitrate der Alkalimetalle beim gelinden Erhitzen mit dem Sulfat eines Metalles, ausgenommen der Alkalien, zersetzt werden. Das Sulfat des Leichtmetalles bildet sich, und rothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd entweichen. Diese Reaction kann als geeignete Prüfung auf trockenem Wege für ein Nitrat der Alkalimetalle benutzt werden. Die Substanz wird z. B. mit Bleisulfat oder mit gewöhnlichem Alaun (wasserfrei) gemischt und erhitzt. Rothe Dämpfe zeigen die Gegenwart des Nitrates an. Diese Methode kann auch quantitativ verwendet werden: Das Nitrat wird mit wasserfreiem Kalialaun zuerst sehr langsam erhitzt und schliesslich bei niedriger Rothgluth 1—2 Min. lang. Das Sulfat des Alkalimetalles bleibt mit Aluminiumoxyd und dem überschüssigen Alaun zurück, Stickstoffperoxyd und Sauerstoff werden ausgetrieben. Aus dem Gewichtsverlust kann der Procentgehalt der gebunden gewesenen Salpetersäure berechnet werden. (Chem. News *1901.* **83**, 193.) γ

Fällung einiger Metallsulfide mit Thiosulfat.

Von E. Donath.

Verf. hat das Verhalten einiger Metalle in essigsaurer Lösung gegen Thiosulfat in der Siedehitze studirt und Folgendes beobachtet: Aus einer Cadmiumsalzlösung, welche zuerst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure übersättigt wird, kann das Cadmium durch Zusatz von gepulvertem Natriumthiosulfat bei $^1/_2$-stündigem Kochen und bisweiligem Zuträufeln von Essigsäure quantitativ abgeschieden werden, während eine Zinksalzlösung bei analoger Behandlung nur Spuren von Schwefelzink abscheidet. Zur quantitativen Trennung beider Metalle lässt sich das Verfahren jedoch nicht verwenden, denn sobald Cadmium und Zink zugleich in einer Lösung vorhanden sind, fällt Natriumthiosulfat neben dem Schwefelcadmium auch grössere Mengen Zink aus. Ganz analog verhalten sich Nickel- und Kobaltsalze. Wie aus Cadmiumsalzen scheidet Natriumthiosulfat auch aus Nickelsalzlösungen, welche zuerst ammoniakalisch und hierauf essigsauer gemacht werden, bei längerem Kochen sämmtliches Nickel als Sulfid aus, während aus reinen Kobaltsalzlösungen, ebenso aus Eisen- und Mangansalzlösungen nur Schwefel abgeschieden wird. Enthält die Lösung ausser Kobalt ein Nickelsalz, so fallen durch Thiosulfat ausser Schwefelnickel wechselnde Mengen Schwefelkobalt aus. Trotzdem kann das Verhalten der Kobalt- und Nickelverbindungen gegen Natriumthiosulfat zum raschen Nachweise von selbst geringen Mengen Nickel neben grossen Mengen Kobalt empfohlen werden, denn aus reinen Kobaltsalzlösungen scheidet Natriumthiosulfat nur Schwefel ab, wenn die Lösung genügend Essigsäure enthält, bei Gegenwart von Nickel fällt jedoch kobalthaltiges Schwefelnickel. (Ztschr. anal. Chem. *1901.* **40**, 141.) *st*

Wismuth-Probe.

Von A. W. Warwick und T. D. Kyle.

Die Verf. berechnen, dass die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden für Wismuth bei dem hohen Preise sehr erheblich in's Gewicht fällt. Da die trockne Probe unrichtige Resultate, die gewichtsanalytische zu niedrige giebt, so wollen sie diesem Uebelstande daher mit folgender titrimetrischer Methode abhelfen. Die Bestimmung ist eine Modification der Methode von Pattison Muir, sie lässt sich in 40 Min. durchführen; ihre Genauigkeit ist grösser als 0,1 Proc. Sie benutzen zur Titration eine Permanganatlösung, deren Titer gleich 0,01 Fe = 0,01868 Bi ist, verdünnen 100 ccm mit 86 ccm Wasser und erhalten so einen Titer von 0,01 Bi. Die einzelnen Operationen sind: Lösung in Salpetersäure, Fällung von Wismuthoxalat, Umwandlung in basisches Oxalat, Lösen dieses Salzes und Titration der heissen Lösung mit Permanganat. Die Titration giebt nur scharfe Resultate, wenn man das basische Salz in Salzsäure löst, mit Ammoniak neutralisirt und mit verdünnter Schwefelsäure sauer macht. Der Gang der Analyse ist folgender: 1 g fein geriebene Substanz wird mit 5—10 ccm starker Salpetersäure behandelt und im bedeckten Tiegel zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 5 ccm Salpetersäure übergossen, erwärmt, mit 25 ccm Wasser versetzt, in ein Becherglas gebracht, die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt. Zur Lösung setzt man 5 g Ammoniumoxalat oder Oxalsäure, kocht 5 Min. und lässt ein paar Minuten absetzen. Die überstehende Flüssigkeit giesst man durch ein Filter ab, wobei man den Rückstand möglichst im Becherglase lässt. Letzteren kocht man 2 Mal mit 50 ccm Wasser, giesst die Flüssigkeit wieder durch dasselbe Filter (die Behandlung mit Wasser setzt man fort, wenn das Filtrat noch sauer reagirt), wäscht aus, löst den Niederschlag im Filter mit 2—5 ccm Salzsäure (1:1) und giebt diese Lösung in das Becherglas mit dem Niederschlage. Das basische Salz löst sich beim Erwärmen, die Lösung wird dann mit heissem Wasser auf 250 ccm gebracht, mit Ammoniak neutralisirt, der entstehende Niederschlag mit Schwefelsäure (1:4) gelöst und mit einem Ueberschuss von letzterer versetzt. Die Lösung wird bei 70—100° titrirt. Die Umsetzung geht anfangs langsam von Statten, später schneller. Zu bemerken ist, dass ungenügender Salpetersäurezusatz Wismuth als basisches Nitrat fällt und zu niedrige Resultate giebt; zu viel Salpetersäure wirkt auch störend, dem kann aber reichlicher Wasserzusatz abhelfen. Blei, Zink, Kupfer, Arsen, Tellur sollen keinen Einfluss auf das Resultat ausüben (?). Die Uebereinstimmung in den angeführten Analysen ist gut. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 459.) *u*

Zum Nachweis von Quecksilber im Harn.

Von Bruno Bardach.

Verf. benutzt ein Verfahren, das dem von Malkes kürzlich[3]) beschriebenen Stukowenkow's fast völlig gleicht. Der einzige wesentliche Unterschied ist, dass die Abscheidung des Quecksilbers aus dem Eiweisscoagulum auf Kupfer in der Wärme und daher wesentlich schneller erfolgt. (Centralbl. inn. Med. *1901.* **22**, No. 15.) *sp*

Thierische Kohle als Fällungsmittel für Eiweiss im Harn.

Von M. Leuchter.

Verf. weist darauf hin, dass die animalische Kohle in hervorragender Weise die Eigenschaft besitzt, in eiweisshaltigen Harnen das Eiweiss zu binden. Durch Schütteln eines eiweisshaltigen Harnes mit solcher Kohle gelingt es, je nach der Menge des vorhandenen Eiweiss und der verwendeten Kohle, fast das gesammte Eiweiss zu binden, so dass dasselbe im Filtrat bei geringen Mengen gar nicht mehr, bei stärkeren nur in wesentlich reducirten Mengen nachgewiesen werden kann. Diese Thatsache hat für die Harnanalyse den Vortheil, dass man in solchen Harnen, die Zucker und Eiweiss enthalten, letzteres vor der Polarisation nicht erst auszufällen braucht, sondern durch Schütteln mit animalischer Kohle zugleich einen entfärbten und bis auf nicht hinderliche Spuren eiweissfreien Harn erhält. (D. pharm. Ges. Ber. *1901.* **11**, 202.) *s*

[3]) Chem.-Ztg. *1900.* **24**, 816.

Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbindungen.

Von Robert Clauser.

Die Methode des Verf. gründet sich auf die Beobachtung von O. Spitzer, dass beim gelinden Erwärmen der Lösungen von Phenylhydrazin und Nitrosobenzol in Eisessig Stickstoff und Benzol entstehen. Aus dem Volumen bezw. dem Gewicht des entwickelten Stickstoffs ergab sich der quantitative Verlauf der Reaction in dem Sinne, dass für eine Nitrosogruppe 2 Atome Stickstoff entwickelt werden. Diese Beobachtung hat sich für eine Anzahl einfacher Nitrosoverbindungen bestätigt. Die Reaction muss daher in folgender Weise vor sich gehen:

$$R.NO + C_6H_5.NH.NH_2 = R.N< + C_6H_6 + H_2O + N_2.$$

Der Rest R.N: dürfte sich wahrscheinlich zu R.N:N.R verdoppeln. Verf. beschreibt eingehend die innezuhaltende Versuchsanordnung, bei der also zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe das Volumen des mit Benzol und Wasserdämpfen völlig gesättigten Stickstoffes, der sich bei der Reaction entwickelt, gemessen wird. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 889.) *β*

Abscheidung der höheren Säuren aus dem Arachisöle.

Von G. Perrin.

Verf. verseift die auf gewöhnliche Weise abgeschiedenen Fettsäuren und löst diese dann in 90-gräd. Alkohol. Man stellt ein bekanntes Volumen der alkoholischen Lösung her und theilt dasselbe in 2 gleiche Theile, deren einer in der Wärme genau mit Kali in Gegenwart von Phthaleïn neutralisirt wird. Wenn man nun zu diesem neutralisirten Theile die Hälfte der nicht neutralisirten Lösung zugiesst und auf ca. 40° abkühlen lässt, fällt die Seife krystallinisch aus. Nach einiger Zeit ruhigen Stehens filtrirt man durch ein gehärtetes Filter durch Absaugen an der Luftpumpe. Den Niederschlag löst man wieder in der Wärme in 90-gräd. Alkohol auf und filtrirt nach einiger Zeit ruhigen Stehens kalt an der Luftpumpe ab. Das saure Salz wird zwischen Filtrirpapier getrocknet. Sodann suspendirt man den Niederschlag in Wasser, zersetzt mit Salzsäure und wäscht mit destillirtem Wasser, danach mit 70-proc. Alkohol mehrmals aus, um die Palmitinsäure und die Stearinsäure zu lösen. Schliesslich erhält man eine Säure vom Schmelzp. ca. 72°, die Arachinsäure. (Monit. scient. *1901.* 4. Sér. **15**, 320.) *γ*

Zur Rübenanalyse.

Von Sachs.

Verf. bestätigt, dass nach seinen Erfahrungen und denen der belgischen Fabrikanten zwischen richtig ausgeführter wässeriger und Alkohol-Digestion Differenzen nicht auftreten, und dass früher beobachtete Differenzen auf Versuchsfehlern beruhten. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 632.) *λ*

Bemerkungen zur Rübenanalyse nach Krause.

Von Stift.

Der Anwendung groben bezw. gröberen Breies möchte Verf. keineswegs allgemein das Wort reden; sie bleibt für manche Fälle noch zweifelhaft, besonders wenn alterirte Rüben vorliegen, wobei man dann leicht ganz falsche Zahlen erhalten und aus ihnen Trugschlüsse ziehen kann, die man ungerechtfertigterweise der Krause'schen Methode zur Last legt. — Zu bedenken bleibt ferner, dass diese auf wässeriger Digestion beruht, also überall versagt, wo das diese selbst thut; es steht nun fest, dass wässerige und alkoholische Digestion, richtig ausgeführt, bei normalen Rüben meist übereinstimmen; keineswegs ist dies aber immer und unbedingt der Fall, und Claassen's entgegengesetzte Behauptung geht zu weit, es steht hier vielmehr Erfahrung wider Erfahrung. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 335, 339.) *λ*

Zur Scheibler'schen Extraction.

Von Herzfeld.

Mehrfachen Wünschen folgend, veröffentlicht Verf. nochmals genaue Angaben über Apparate und Arbeitsvorschriften, die im Vereinslaboratorium bei der Rübenanalyse durch Extraction in Benutzung stehen. (Ztschr. Zuckerind. *1901.* **51**, 334.) *λ*

Wasserbestimmung in Zuckerfabriksproducten.

Von Pellet.

Verf. bespricht in sehr weitläufiger Weise, und ohne Details anzuführen, die Ergebnisse der von ihm befolgten Methoden für alkalische und neutrale Producte, reclamirt die Priorität für das Neutralisiren schwach saurer Producte vor dem Trocknen und polemisirt gegen Ausführungen von Sachs; ferner erörtert er die Fehlerquellen beim Spindeln der Zuckerlösungen (*ohne jedoch in Betracht zu ziehen, dass das specif. Gewicht ganz allgemein mittels Pyknometers bestimmt wird, wo es auf Genauigkeit ankommt*). (Sucr. Belge *1901.* **29**, 393.) *λ*

Alkalität der Rohzucker.

Von Keidel und Rose.

Die Verf. besprechen die Schwierigkeiten einer sicheren Erkennung der Alkalität gemäss den neuerdings von Herzfeld ausgearbeiteten Vorschriften und sind der Ansicht, dass das Phenolphthaleïn überhaupt nicht angewendet werden sollte; für den Fall, dass dies aber dennoch gewünscht wird, schlagen sie ein besonderes Verfahren vor, über das sie noch Weiteres mittheilen werden. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 734, 917.) λ

Anleitung zur chemischen Controle der Zuckerfabriken.

Von Sachs.

Diese kurze Anweisung enthält eine sehr dankenswerthe Zusammenstellung der vom Verf. im Laufe vieljähriger praktischer Thätigkeit bewährt gefundenen Methoden und ist allgemeiner Beachtung in jeder Hinsicht zu empfehlen. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 360). λ

Vorrichtung zur Nitratbestimmung nach Schulze-Tiemann. Von Stanček. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 356.)

Bestimmung des Schwefels in Schmiedeeisen und Stahl. Von George Auchy. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 147.)

Ein Vergleich zwischen der Brom- und Jodabsorptionszahl verschiedener Oele. Von H. F. Vulté und Lily Logan. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 156.)

Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Leuchtgas. Von C. C. Tutwiler. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 173.)

Experimentalstudien über die bis jetzt angewendeten Methoden zum Alkaloidnachweis von Stas-Otto, Hilger-Küster, Dragendorff, Kippenberger und von Senkowski. Von H. Proelss. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 288.)

Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten. Von H. Proelss. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 306, 316.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Bedingt der Zusatz von Präservesalz zum Hackfleisch eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes?

Von Gärtner.

Nach den Versuchen des Verf. zeigt Hackfleisch, welches einen nicht zu geringen Zusatz von schwefligsaurem Salz erhalten hat, bei Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff, eine schöne hellrothe Farbe, welche über 24 Std. bestehen bleibt, während die Farbe des natürlichen Fleisches schon nach kurzer Zeit dunkler wird. Sogar altem, schon übel riechendem Fleische kann man durch schwefligsaures Salz eine hellrothe Farbe ertheilen, welche jedoch nicht so lange wie bei frischem analog behandelten Fleische anhält. Denselben Effect wie durch Zusatz von 0,1 Proc. schwefligsaurem Salz erzielt man bei Fleisch, wenn dasselbe einige Stunden im Eisschranke aufbewahrt wird. Die Wirkung der schwefligen Säure auf Fleisch erstreckt sich nur auf die Oberfläche, denn das Innere der Fleischmasse, welches mit Luftsauerstoff nicht in Berührung kommt, ist sowohl bei reinem, als auch mit schwefligsaurem Salz behandeltem Fleische grau. Versuche, welche über eine eventuelle conservirende Wirkung der schwefligen Säure Aufschluss geben sollten, und wobei 0,1—0,4 Proc. des Sulfites zugesetzt wurden, zeigten, dass mit schwefligsaurem Salz behandeltes Fleisch zwar auf der Oberfläche eine geringere Zahl von Bakterien aufweist als reines Fleisch, dass dagegen im Innern der sulfithaltigen Fleischmasse die Zahl der Bakterien eine grössere war, als bei reinem, bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrtem Fleisch, jedoch kleiner als bei dem im Eisschranke untergebrachten reinen Fleich. Nach 24-stündiger Aufbewahrung zeigte Fleisch, welches 0,1 bezw. 0,4 Proc. schwefligsaures Salz enthielt, dieselbe Zahl Bakterien, jedoch mehr Bakterien als reines Fleisch, welches im Eisschranke aufbewahrt wurde. Die Ursache, dass der Bakteriengehalt im Innern von reinem Fleisch geringer ist als bei sulfithaltiger Waare, führt Verf. auf die keimtödtende Kraft der natürlichen Fleischsäure zurück, deren Bildung durch schweflige Säure beschränkt wird. Hiernach kann man den schwefligsauren Salzen, wenigstens den Mengen, welche gewöhnlich dem Fleische zugesetzt werden, keine conservirende Wirkung zuschreiben. Die schweflige Säure ist daher nur im Stande, dem Fleische die lebhaft rothe Farbe längere Zeit zu erhalten, ohne jedoch demselben die aus der Farbe gewöhnlich abgeleitete Frische zu verleihen, d. h. es wird dem Hackfleisch durch Zusatz von schwefligsaurem Salz der Schein einer besseren Beschaffenheit gegeben, und dies muss als eine Verfälschung angesehen werden. Nach den Versuchen, welche bezüglich der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure angestellt wurden, scheint eine Zeit von 1—24 Std. keinen Einfluss auf die Oxydation der schwefligen Säure im Innern des Fleisches auszuüben; bei Verwendung von 0,0916 Proc. schwefliger Säure waren im Durchschnitt 21,2 Proc., bei Verwendung von 0,0229 Proc. im Durchschnitt 35,7 Proc. der Säure oxydirt worden. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel *1901.* **4**, 241.) *st*

6. Agricultur-Chemie.

Ueber Rübensamen-Einkauf.

Von Stift.

Anknüpfend an einen Aufsatz von Hegyi bemerkt Verf., dass die Wichtigkeit gesunden Saatgutes fraglos feststehe, dass aber Verlangen nach specialisirenden Untersuchungs-Attesten, die z. B. die Zahl der „leicht erkrankten" Keime angeben sollen, zurückzuweisen sind, denn solche Proben sind nicht nur unsicher, sondern oft auch ganz werthlos, weil sich der Samen im Felde völlig anders verhält, als im Keimbette; zudem sind die Bezeichnungen für die Rübenkrankheiten noch sehr schwankende, wissenschaftlich nicht genügend festgelegte. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 311.)

In analoger Weise äusserte sich bekanntlich auch Hollrung. λ

Ueber Rüben-Wurzelkröpfe.

Von Bubák.

Verf. hält seine Behauptung über die Milbe Histiostoma Feroniarum als Ursache der Kröpfe auch nach neueren Versuchen aufrecht und glaubt, dass Stift's Misserfolge durch fehlerhafte Methoden bedingt gewesen seien. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 237.)

Stift (ebd. 240) und auch Strohmer (ebd. 243) weisen die Annahmen Bubák's auf Grund vieljähriger Erfahrungen zurück und halten die Kröpfe für „Resultate einer Hypertrophie". λ

Einiges über Rübenkrankheiten.

Von Hollrung.

Dem diesjährigen Berichte des Verf. ist Folgendes zu entnehmen: 1. Wurzelbrand lässt sich am besten durch Vorsicht in der Tiefcultur, Kalken und kräftige Phosphorsäuredüngung bekämpfen, auch ist darauf zu sehen, dass der Boden locker und genügend reich an organischer Substanz ist; das Aufstreuen von Kalisalz ist, wo es die Verkrustung fördert, geradezu schädlich. — 2. Schossrüben kamen 1900 nur selten vor, trotz mehrfacher Fröste; offenbar wurde der in diesem Jahre aussergewöhnlich wasserarm gebliebene Boden nicht so weit abgekühlt, dass er Wachsthums-Stockungen veranlasste. — 3. Einige schädliche Käfer traten besonders da auf, wo die Rübe zu spät verzogen wurde und die verrottenden Büschel ihnen Schlupf- und Brutplätze boten. — 4. Ein grösserer Versuch, Nematoden mittels Schwefelkohlenstoffs zu bekämpfen, blieb aus unbekannten Gründen ergebnisslos. Die einmalige Düngung von Nematodenboden mit einer bestimmten Kalimenge erwies sich dieses Mal der Vertheilung dieser Menge auf mehrere Jahre etwas überlegen, doch gestattet der Versuch keine allgemeine Schlussfolgerung. — 5. Gegen Herz- und Trockenfäule bewährt sich tiefes Pflügen (möglichst früh im Herbste), Hackcultur, Vermehrung des Humusgehaltes, Vermeiden verschlämmenden Düngers (Kainit), kurz die Erhaltung lockeren, wasserhaltigen Bodens. — 6. Gürtelschorf trat 1900 kaum auf, da der Boden nicht so klumpig war und bessere Verhältnisse als in den Vorjahren bot. — 7. Bei der Gelbsucht der Rüben scheint übermässige Düngung mit Kalk (Scheideschlamm) im Spiele zu sein, die anscheinend eine zu reiche Wasserzufuhr zu ungeeigneter Zeit veranlasst; gelbsüchtige Rüben, in gute Ackererde verpflanzt (unter Zugabe von etwas Chilisalpeter), stiessen die gelben Blätter ab und bildeten normale grüne. (Ztschr. Zuckerind. *1901.* **51**, 323.) λ

Ergebnisse der Bernburger Versuchsstation.

Von Wilfarth.

Der vorläufigen Mittheilung ist über den Ausfall der wichtigsten Versuchsreihen zu entnehmen: 1. Bei Kalidüngungen in verschiedenen Formen und Mengen und wechselndem Wasserzusatze traten interessante Beziehungen hervor zwischen den Mengen von Kali, Wasser, der Verdunstungsgrösse und der Trockensubstanzbildung, endlich auch zwischen Kaligaben und Neigung zur Herzfäule. 2. Mit sehr wenig Kali und viel Stickstoff erzeugt die Rübe kleine und fast zuckerfreie Wurzeln, aber viel Blattmasse; mit ebenso viel Kali, aber weniger Stickstoff wird die Blattmasse geringer und die Wurzel zuckerreicher. Bei grossem Kalimangel (wie er im Felde nie vorkommt!) wird also zwar zunächst noch Zellgewebe gebildet, aber dann stockt die Vegetation, es entsteht weder Stärke noch Zucker. Anders ist das Verhalten bei Mangel an Phosphorsäure und Stickstoff: es bildet sich von vornherein nur wenig Zellengewebe, aber dieses vegetirt normal, und die sehr kleine Rübe enthält daher ganz normale Zuckermengen. 3. Auf freiem Felde zeigen Gewichte und Zuckergehalte von mit und ohne Kali bestellten Rüben schon sehr frühzeitig erhebliche Differenzen zu Gunsten des Kalis, die weiterhin stark zunehmen. 4. Versuche über die Aequivalenz von Superphosphat und Thomasmehl ergaben noch keine bestimmten Resultate. (Ztschr. Zuckerind. *1901.* **51**, 323.) λ

Witterung und Wachsthum der Samenrübe 1900. Von Briem. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 221.)

Anbauversuche mit verschiedenen Rübensamensorten. Von Gredinger. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 231.)

Vermehrung der Keimkraft des Rübensamens. Von Zielenski, mit kritischer Bemerkung von Stift. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **30**, 308.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Darstellung von Liquor Cresoli saponatus.

Von O. Schmatolla.

Bei der Darstellung im Kleinen empfiehlt sich die Vorschrift des D. A.-B. IV. Im Grossen kommt man jedoch billiger zum Ziele, wenn man die Seife frisch herstellt und das Kresol zusetzt, bevor die Seife fest geworden ist. Ein ganz geringer Zusatz von Kresol genügt, um die frisch hergestellte Seife zu verflüssigen, so dass man die warme Lösung der übrigen Kresolmenge zugiessen kann. (Pharm. Ztg. *1901.* **46**, 363.) *s*

Ausscheidungen im Hydrastis-Fluidextract.

Von W. Meine.

In einem nach dem D. A.-B. IV bereiteten Fluidextract von Hydrastis canadensis hatte sich bei der Aufbewahrung im Keller ein dicker Bodensatz gebildet, der pro 1 kg Extract getrocknet 17 g betrug. Bei der Untersuchung ergab die Abscheidung 46,28 Proc. Berberin, 4,12 Phytosterin und geringe Mengen von Hydrastin. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 316.) *s*

Ueber die Bestandtheile des fetten Strophanthusöles.

Von M. Bjalobrsheski.

Zur Untersuchung gelangte das durch Auspressen gewonnene fette Oel von Strophanthus hispidus. Durch Pressen wurden 12,8 Proc. und durch darauf folgendes Extrahiren mit Aether noch 9,2 Proc. gewonnen. Das Oel ist ziemlich dick, bräunlich-grün, bei durchfallendem Licht gelbbraun. Der Geruch ist narkotisch und das spec. Gewicht bei 15° C. 0,9249. Bei —6° C. erstarrt es vollständig und thaut erst bei +2° C. auf. Im Sonnenlicht bleicht das Oel sehr schnell, trocknet aber nicht. Das Oel ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, leicht löslich in Aether, Chloroform und Petroläther. Nach üblichen Methoden untersucht, wurden nachstehende Zahlen erhalten:

Säurezahl	24,3	Köttstorfer'sche Zahl	194,6
Aetherzahl	170,3	Reichert'sche „	0,9
Jodzahl	101,6	Hehner'sche „	94,1

Schmelzpunkt der Fettsäuren 30,2° C. Bei der Untersuchung der Bestandtheile des fetten Oeles wurden gefunden: geringe Mengen eines flüchtigen Oeles, Pflanzencholesterin, Ameisensäure und eine geringe Menge einer anderen flüchtigen Fettsäure. Zur Trennung der nicht flüchtigen Fettsäuren wurden dieselben in ihre Aethylester übergeführt und durch fractionirte Destillation getrennt. Gefunden wurden: Oleïn-, Stearin- und Arachinsäure. (Farmaz. Journ. *1901.* **40**, 199.) *a*

Ueber Heptan aus Coniferen-Bäumen.

Von W. C. Blasdale.

Im Jahre 1879 zeigte Thorpe, dass die zu jener Zeit in San Francisco unter dem Namen „Abietene" verkaufte Flüssigkeit aus fast reinem normalen Heptan bestand. Nach Wenzell wurde sie durch Destillation der Ausschwitzung von Pinus Sabiniana erhalten. Verf. hat nun verschiedene Proben von Ausschwitzungen amerikanischer Coniferenarten gesammelt und die Destillate auf Heptan untersucht. Nach den gewonnenen Resultaten enthalten nur die Destillate aus den Ausschwitzungen von Pinus Sabiniana und Pinus Jeffreyi normales Heptan, während die anderen Coniferen-Species (P. Murryana, Abies concolor var. Lowiana und Pseudotsuga taxifolia) Terpene ergeben, welche denen ähnlich sind, die man aus anderen Coniferen-Bäumen erhält. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 162.)

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Crassulaceen. Kalanchoe brasiliensis, eine perennirende Pflanze aller tropischen Staaten mit kurzgestielten, fleischigen Blättern. Ein Decoct der letzteren dient zu Bädern bei lymphatischen Geschwüren. — Bryophyllum calycinum, eine kräftige Pflanze mit fleischigem Stengel, deren unpaarig gefiederte Blätter als erweichendes Mittel gegen Hühneraugen verwendet werden. Dieselben enthalten Weichharz, Harzsäuren, freie Aepfelsäure, äpfelsaures Magnesium, Pflanzenschleim etc. — Saxifragaceen. Escallonia chlorophylla, ein Strauch der Staaten Allagoas, Minas, St. Paulo, Rio de Janeiro, dessen anfangs weisse, später purpurrothe Blüthen in grossen Rispen stehen. Ein Decoct der Blätter, Rinde und Zweige dient zur Reinigung geschwüriger, stark eiternder Wunden. — Dichapetalaceen. Dichapetalum odoratum, ein Schlingstrauch im Staate Amazonas, der in der Landessprache als wohlriechender Quittenstrauch bezeichnet wird. Die schwach gerösteten Blätter dienen als Ersatz des indischen Thees. — Plantaginaceen. Plantago Guilleminiana, in allen Tropenstaaten häufige perennirende Pflanze. Ein Destillat der Blätter ist als Agua de tanchagem officinell zu Augenwasser etc. Eine aus der frischen Pflanze bereitete Tinctur wird bei intermittirendem Fieber angewendet. Die Blätter enthalten Aepfelsäure, Weinsäure, Kaliumnitrat, geringe Mengen eines amorphen Bitterstoffes und neben Harz und Harzsäuren Spuren von Cumarin. — Eriocaulaceen. Diese Familie hat in Brasilien 3 Gattungen mit 221 Arten, jedoch nur ein paar finden Verwendung: Paepalanthus speciosus und P. Dupayta, deren Blüthen als Diureticum dienen, und Eriocaulon Kunthii und Erioc. Sellowianum, zwei Sumpfpflanzen der Steppengebiete, deren Wurzeln als Blutreinigungsthee vom Volke benutzt werden. (D. pharm. Ges. Ber. *1901.* **11**, 203.) *s*

Das Messen mikroskopischer Objecte. Von O. Linde. (Apoth.-Ztg. *1901.* **16**, 305.)

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich, IV. Ausgabe, vom Standpunkte des Pharmakognosten. Von E. Gilg. (D. pharm. Ges. Ber. *1901.* **11**, 161.)

Die Stammpflanze der Yohimbehe-Rinde. Von E. Gilg. (D. pharm. Ges. Ber. *1901.* **11**, 212.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Einwirkung des Wassers, des Salzes, der Bouillon und des Natriumbicarbonates auf den Magen.

Von V. Frémont.

Die Untersuchungen, die sich auf eine grössere Zahl von Einzelversuchen erstrecken, wurden so ausgeführt, dass Versuchsthiere nach zweimaliger Entleerung des Magens in 1-stünd. Intervall die zu prüfende Substanz erhielten, und dass nach einer weiteren Stunde der Magen wieder entleert wurde. Der Vergleich des Mageninhaltes aus der ersten und der zweiten Stunde liess im Einzelfalle den Einfluss der Substanz erkennen. Bestimmt wurden locker gebundene Salzsäure (H), fest gebundene (C), fixe Chloride (F) und Gesammtchlor (T). Destillirtes Wasser steigert die Secretion des Magens ganz allgemein. Salzwasser steigert sie für H und C nicht mehr als destillirtes, F war oft vermindert, T sehr unregelmässig, selbst beim gleichen Thiere wechselnd. Nach Bouillon verschwand H meist, während C bedeutend anwuchs. Nach Bicarbonat wurde der Mageninhalt schleimig und schwer mit Wasser mischbar, so dass keine genauen Titrationen vorgenommen werden konnten. Die Versuche zeigen jedenfalls, dass durch grössere Mengen des Salzes die Magenthätigkeit gelähmt wird, während kleine Mengen durch Neutralisation der Säuren, Bildung einer schützenden Schleimschicht und Entwickelung von Kohlensäure, welche beruhigend wirkt, nützlich sind. (Bull. gén. Thérap. *1901.* **141**, 575.) *sp*

Notiz über die Erzeugung einer Casease durch eine parasitische Streptothrix.

Von E. Bodin und C. Lenormand.

Die von Bodin unter dem Namen Oospora des Pferdemikrosporums beschriebene Mucedinee erzeugt in Culturen sowohl eine Diastase, welche Caseïn coagulirt, als auch eine andere, welche in derselben Art wie die Casease von Duclaux das Coagulum löst. Die Quantität dieser Casease in den Culturen ist abhängig von dem Nährboden und dem physiologischen Zustande der Pflanze. Die caseasehaltige Flüssigkeit verflüssigt auch Gelatine und peptonisirt verschiedene Eiweissstoffe. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1901.* **15**, 279.) *sp*

Ueber die Wirkungsart baktericider Sera.

Von Max Neisser und Friedrich Wechsberg.

Die bereits aus vereinzelten Erfahrungen hervorgehende Thatsache, dass ein Ueberschuss von Immunserum dessen antitoxische Wirkung schädigen kann, wurde durch systematische Versuche bestätigt. Dieselbe Menge completirenden Serums, welche ausreicht, um eine bestimmte Menge des inactivirten Immunserums zu reactiviren, ging dieses completirenden Effectes verlustig, wenn grössere Mengen Immunserum verwendet wurden. Ebenso konnte die Wirksamkeit eines normalen, an sich baktericiden Serums durch Zusatz grosser Mengen Immunserums aufgehoben werden. Diese Beobachtungen lassen sich auf Grund der Ehrlich'schen Theorie erklären: Durch die Verbindung des Zwischenkörpers mit dem Complement wird wahrscheinlich in den vorliegenden Fällen seine Avidität gegenüber dem Bakterienreceptor abgeschwächt, so dass die Bakterienreceptoren von den im Ueberschusse vorhandenen Zwischenkörpern wesentlich oder allein die complementfreien und deshalb unwirksamen binden. Mit Bordet's Theorie der Sensibilisirung sind die besprochenen Thatsachen dagegen nicht in Einklang zu bringen. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901.* **48**, 697.) *sp*

Von der baktericiden Wirkung der Galle.

Von S. Talma.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass unter gewissen Cautelen kleine Mengen von Reinculturen der Bakterien in die Gallenblase von Kaninchen injicirt wurden. Die Entwickelung der benutzten Coli-, Typhus- und Diphtheriebacillen wurde meist gehemmt. Die Empfindlichkeit der einzelnen Varietäten gegenüber der Galle, welche mit ihrer Virulenz nichts zu thun hat, erwies sich als recht verschieden. Auch war die Galle bei verschiedenen Thieren und zu verschiedenen Zeiten ungleich baktericid. Von grossem Einfluss auf den Verlauf derartiger Versuche ist die Menge der eingeführten Mikroben. Das Epithel der Gallengänge und der Leber setzt denselben einen kräftigen Widerstand entgegen. (Ztschr. klin. Med. *1901.* **42**, 354.) *sp*

Blut, Körperzellen und Bakterien.

Von L. Heim.

Neben der sofort einsetzenden, aber auch bald wieder erlöschenden Alexinwirkung existirt noch eine zweite, bedingt durch den Austritt von Stoffen aus den Körperzellen; diese Stoffe sind nicht direct baktericid, verwandeln sich aber unter dem Einflusse der Bakterien in Substanzen, welche eine langsame Degeneration jener herbeiführen. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901.* **48**, 700.) *sp*

Beobachtungen bei einigen Vergiftungen durch Kaliumchlorat.

Von R. van Melckebeke.

Ein schwerer Unglücksfall durch Verwechselung von Magnesiumsulfat mit Kaliumchlorat[4]) lenkt wieder die Aufmerksamkeit der Aerzte und Pharmaceuten auf die Giftigkeit des letztgenannten Salzes, die bislang bei therapeutischen Anwendungen nur wenig berücksichtigt wurde. Die Angaben über die toxische Dosis des Kaliumchlorates gehen, wie Verf. an Hand der Literatur nachweist, ungemein aus einander. Da manche Aerzte ohne Nachtheil recht grosse Dosen Kaliumchlorat gegeben haben, während andererseits bereits relativ kleine Mengen Vergiftungserscheinungen hervorriefen, so glaubt Verf. die Annahme berechtigt, diese auf zufällige Verunreinigungen des Salzes zurückführen zu dürfen. Er hält es daher für zweckmässig, das Kaliumchlorat auf die Anwesenheit des bekanntlich für Pflanzen äusserst giftigen Kaliumperchlorates zu prüfen, und wird diesbezügliche Versuche unternehmen. (Ann. Pharm. *1901*. 7, 145.) β

Ueber Eupyrin.

Von Oscar Porges.

Das Medicament wird sehr gut vertragen und besitzt neben seinen guten antipyretischen Eigenschaften auch hervorragend stimulirende Wirkung, so dass es sich besonders bei gewissen Schwächezuständen mit hohem Fieber bewährt. (Wiener med. Bl. *1901*. **24**, 293.) *sp*

Das Purgatol, ein neues Abführmittel.

Von C. A. Ewald.

Die Untersuchungen von Tschirch haben gezeigt, dass die aus pflanzlichen Abführmitteln isolirten wirksamen Substanzen sämmtlich Derivate des Anthracens und zwar meist Oxymethylanthrachinone sind. Es hat sich ferner gezeigt, dass auch die synthetischen Di- und Trioxyanthrachinone abführend wirken, dass sie aber wegen der durch sie hervorgerufenen heftigen Koliken keine Anwendung finden können. Besseres liess sich erwarten, wenn der wirksame Körper erst im Darme zur Abspaltung gelangt, wie es auch bei Verwendung der Drogen, in welchen die Anthracenderivate in Form von Glykosiden vorhanden sind, der Fall sein dürfte. Knoll & Co. haben deshalb auf Veranlassung von Gottlieb einen Diacetylester des Anthrapurpurins hergestellt, welcher unter dem Namen Purgatol eingeführt wird. Es ist ein gelbes, krystallinisches, sehr leichtes Pulver, in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in verdünnten Alkalien mit dunkel violett-rother Farbe löslich. Es zeigte die Eigenschaften eines milden guten Abführmittels, das mit seinesgleichen als unliebsame Nachwirkung eine gewisse Schwächung des Darmes gemeinsam hat, vor den meisten aber den Vorzug völliger Geschmacklosigkeit und des Fehlens übler Nebenerscheinungen zeigt. Verf. hat meist nur 0,5—1 g auf ein Mal gegeben, doch wurden auch 5 g gut vertragen; der Ueberschuss scheint, da die Spaltung im Darm nur langsam erfolgt, mit dem Koth entleert zu werden. Ein Theil des Oxyanthrachinons geht in den Harn über und ertheilt demselben eine blutrothe Farbe. (Therapie Gegenw. *1901*, 200.) *sp*

Zur Kenntniss der perniciösen Anämie.

Von Th. Rumpf.

Die Untersuchungen, welche Verf. gemeinsam mit Dennstedt ausführte, zeigten als auffallendsten Befund bei der genannten Krankheit eine Verarmung nicht nur des Blutes, sondern auch des ganzen Körpers an Kaliumsalzen. Dies führte zu Versuchen, die Krankheit durch Verabreichung leicht assimilirbarer Kaliumsalze zu beeinflussen, und es wurden hiermit mehrfach günstige Resultate erzielt. (Berl. klin. Wochenschr. *1901*. **38**, 478.) *sp*

Die Bleivergiftungen von Vitré (Ille-et-Vilaine). Von Olivier Ferrier. (Journ. Pharm. Chim. *1901*. 6. Sér. **13**, 407.)

Ueber Toxine und Antitoxine. Von P. Ehrlich. (Therapie Gegenw. *1901*, 193.)

Cochenille bei Keuchhusten. Von Hesse. (Therap. Gegw. *1901*, 234.)

Ueber Guajakolpräparate gegen Tuberkulose. Von C. Schärges. (Therapie Gegenw. *1901*, 235.)

Ist das Alexin der normalen Sera ein Secretionsproduct der weissen Blutkörperchen? Von O. Gengou. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1901*. **15**, 232.)

Veränderlichkeit der agglutinativen Fähigkeit des Eberth'schen Bacillus. Von E. Sacquépée. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1901*. **15**, 249.)

10. Mikroskopie.

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Theïn.

Von A. Nestler.

Der mikrochemische Nachweis von Theïn gelingt schon unter Verwendung von nur einem 1 cm langen Theeblättchen in folgender Weise: Auf die Mitte eines Uhrglases von ca. 8 cm Durchmesser bringt man das Pulver eines Theeblattes, deckt mit einem zweiten Uhrglas zu, dessen convexe Aussenseite mit einem Tropfen Wasser gekühlt wird, und erhitzt das Uhrglas mit dem Theïn auf einem Drahtnetz 10 Minuten lang so mit einem Mikrobrenner, dass die Spitze des Flämmchens 7 cm von dem Uhrglase entfernt ist. Untersucht man jetzt die concave Fläche des oberen Uhrglases mit dem Mikroskope, so beobachtet man neben kleinen Tröpfchen zahlreiche, aus Theïn bestehende Nädelchen. Wird ein nicht zerriebenes Theeblatt zu dem Versuche verwendet, so erhält man in der mitgetheilten Zeit keine Nadeln, da die unversehrte Epidermis bezw. die Cuticula die Verflüchtigung des Theïns verhindert. Wurde in obiger Weise Thee geprüft, welcher 5 Min. lang mit Wasser extrahirt war, so konnten ebenfalls keine Nadeln erhalten werden, mit Ausnahme von einem Falle, in welchem es sich um eine aus jungen silbergrauen Blättchen und Theespitzen bestehende Probe handelte, denn hier beobachtete man noch vereinzelte Nadeln, und es blieb die Reaction auf Theïn erst dann vollständig aus, wenn der Thee vor dem Versuche 10 Min. lang extrahirt wurde. Nach Vorstehendem ist man daher im Stande, an verdächtig aussehenden Theeblättern eine eventuell stattgefundene Extraction nachzuweisen. Ausser im Thee lässt sich das Theïn auch in kleinen Mengen rohen und gebrannten Kaffees, in Kaffeeblättern, in der Kolanuss, in Pasta Guarana und in Maté mikrochemisch nachweisen. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. *1901*. **4**, 289.) *st*

12. Technologie.

Kalkmilchfiltration.

Von Rassmus.

Verf. bespricht die Wichtigkeit reiner, sandfreier, gleichmässig concentrirter Kalkmilch und beschreibt einen „Separator", der deren regelmässige Herstellung auf einfachem Wege gestattet. (Centralbl. Zuckerind. *1901*. **9**, 667.) λ

Neue Vacuum-Construction.

Von Mc Neil & Cie.

Die Neuheit beschränkt sich wesentlich auf die Anbringung einer, so weit die Beschreibung ersehen lässt, ganz zweckmässigen, aber keineswegs principiell neuen Sicherheitsvorrichtung, die das Ueberreissen von Saft gänzlich hindern soll. (Int. Sug. Journ. *1901*. **3**, 235.) λ

Krystallisation in Bewegung.

Von Gredinger.

Die Arbeit mit den verschiedensten Verfahren der sogen. Rückführung der Syrupe hat Verf., der hierüber innerhalb 12 Jahren vielfach persönliche Erfahrungen sammelte, überzeugt, dass sie stets mit einer erheblichen und fortschreitenden Verschlechterung der Säfte und Zucker verbunden ist; er hält es deshalb für allein rationell, aus reinen Säften gute und reine Zucker zu erzeugen und die Abläufe nach Bock aufzuarbeiten, und beschreibt unter Angabe ausführlicher Zahlen die von ihm hierbei erzielten Resultate. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901*. **30**, 261.) λ

Das Grosse'sche Verfahren.

Von Niessen.

Gegenüber Ruhnke's Angabe, dass Claassen's Verfahren allein das leiste, was andere nur versprächen, constatirt Verf., dass auch bei der Arbeit nach Grosse eine Trennung der Abläufe in guten Rohzucker und wirkliche Melasse thatsächlich erreicht wird, und warnt davor, nach den Ergebnissen in nur einer oder in nur einigen Fabriken Verfahren irgendwelcher Art endgültig abzuurtheilen. (D. Zuckerind. *1901*. **25**, 928.) λ

Zuckerfabrikation in Queensland. (Int. Sug. Journ. *1901*. **3**, 253.)

Zuckerfabrikation in Guyana. (Int. Sug. Journ. *1901*. **3**, 260.)

Kalkofen und Kohlensäurepumpe. Von Gröger. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901*. **30**, 256.)

Verbesserte Osmose-Apparate. Von Kuhner. (Oesterr. Ztschr. Zuckerind. *1901*. **30**, 271.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Pyritschmelzen und heisser Wind.

Von A. E. Bretherton.

Verf. bespricht kurz die Vorzüge des Pyritschmelzens vor dem Schmelzen im Hochofen, nämlich Wegfall der Röstkosten und Ersparniss an Brennmaterial. Dabei kann bei Benutzung von heissem Wind das Eisen bei Erzeugung von Kupferstein mit Gehalten bis 50 Proc. als Flussmittel dienen, besser als nach vorheriger Röstung, und man erhält ganz reine Schlacken. Da nach einer anderen Angabe mit heissem Winde keine besseren Resultate erzielt worden sind, als mit kaltem, so ist Verf. der Ansicht, dass der Grund hierfür nur die schlechte Einrichtung zur Erhitzung des Windes gewesen sei. Er giebt eine Skizze eines Pyritschmelzofens mit einfacher Winderhitzung an. In der Hauptsache besteht die Einrichtung darin, dass oberhalb des Wassermantels noch ein Luftmantel folgt. Durch diesen tritt der Wind ein, erwärmt sich, wird in einem geschlossenen Raume durch die Abhitze von Schlacke und Stein weiter erhitzt und geht von da in den Ofen. Die so erzielte Wärme genügt, um das erste Atom Schwefel frei zu machen, und das FeS_2 zu FeS zu reduciren. Diese Schwefelmenge giebt dann die zur Schmelzoperation nöthige Hitze. (Eng. and Min. Journ. *1901*. **71**, 458.) *u*

[4]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1901*. **25**, 23.

Die Chemie des Puddelprocesses.

Von L. Cubillo.

Der Puddelprocess hat sich seit seiner Erfindung wenig verändert, er wird trotz aller Versuche mit mechanischen Puddlern immer noch meist in kleinen Oefen mit 200 kg Material von einem Manne ausgeführt. Verf. suchte nun zu ermitteln, ob die Oxydation der im Roheisen enthaltenen Metalle und Metalloide durch den Sauerstoff des Herdmaterials oder durch den Sauerstoff der Gase, welche über das Eisen streichen, herbeigeführt werde, wobei die Schlacke lediglich als Sauerstoffüberträger wirke. Der Ofen war ein gewöhnlicher Puddelofen mit Boëtius-Feuerung. Als Rohmaterial wurde ein Eisen von Sama (Asturien, Spanien) gewählt, um die Abscheidung von Phosphor und Schwefel besser studiren zu können; es enthielt: 2,85 Proc. C, 0,540 Proc. Mn, 2,72 Proc. Si, 0,44 Proc. P, 0,16 Proc. S. Die Beschickung betrug 220 kg, Erz in der Ausfütterung 181 kg, die erhaltenen Luppen 185 kg, Schlacken vom Ofen, Hammer, Walze 189,5 kg. 25 Min. nach der Beschickung war das Rohmaterial geschmolzen, nach 39 Min. begann das Puddeln, nach 67 Min. das Luppenmachen, nach 75 Min. kam die erste Luppe unter den Hammer. Um den Verlauf des Processes zu studiren, wurden alle 5 Min. von Eisen und Schlacke Proben genommen und analysirt, die Resultate sind in Tabellen und graphisch wiedergegeben. Alle im Roheisen enthaltenen Elemente, auch das Eisen selbst, werden der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetzt. 2 Min. nach dem Einschmelzen zeigen sämmtliche Elemente eine Abnahme, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, welcher durch Aufnahme aus den Gasen sich vermehrt. Die anderen Elemente werden schon anfangs stark oxydirt, und nach 20 Min. sind Silicium, Mangan und Phosphor in der Hauptmenge verbrannt; Schwefel oxydirt sich langsamer. Der Kohlenstoff oxydirt sich erst dann stärker, wenn die anderen Beimengungen bereits ihren geringsten Gehalt erreicht haben. Das geschieht erst beim Luppenmachen, wobei das Eisen in grosser Oberfläche mit den oxydirenden Agentien in Berührung kommt, der Kohlenstoffgehalt fällt dabei von 0,97 auf 0,24 Proc. Die Entfernung des Phosphors ist bei 96,66 Proc. beendet. Uebersteigt in den Schlacken der Gehalt an Kieselsäure 30 Proc., so treibt dieselbe bei hohen Temperaturen alle anderen Säuren, auch die Phosphorsäure aus; in basischer Schlacke wird die Entfernung des Phosphors um so leichter gehen. Die Schlackenanalysen zeigen, dass mit Fortschreiten des Processes der Gehalt an Kieselsäure abnimmt, der an Eisenoxyden zunimmt, während Magnesia und Kalk fast constant bleiben, Manganoxydul nimmt ab. Der Gehalt der Schlacke an Phosphorsäure und Kieselsäure nimmt ab, es geht sehr viel Eisen vom Einsatz in die Schlacke. Nach Ansicht des Verf. stammt nun die Hauptmenge des zur Oxydation nöthigen Sauerstoffs aus den Erzen, die als Herdmaterial vorhanden sind, während die Gase nur zu Heizzwecken dienen. Die Luppen enthielten 0,240 C, 0,005 Mn, 0,015 Si, 0,015 P, 0,008 S. Bei dem Processe oxydirten sich also 5,83 kg C, 1,18 kg Mn, 5,96 kg Si, 0,94 kg P und 0,34 kg S, ausserdem 20,76 kg Fe. Der Sauerstoff in den Schlacken von Ofen, Hammer und Walze beträgt 53,96 kg, der Kohlenstoff verbraucht 7,77 kg. Zu diesen 61,73 kg liefert das Erz 57,94 kg, die Gase nur 3,79 kg. Nach Ansicht des Verf. liefert ein siliciumarmes Roheisen ein minderwerthiges Puddelproduct. (Iron and Coal Trades Review; Stahl u. Eisen *1901.* **21**, 414.) *u*

Ueber das Sprödewerden des weichen Stahles durch Glühen.

Von John Edw. Stead.

Verf. hat früher gezeigt, dass weiche Stahlbleche mit 0,05—0,12 Proc. Kohlenstoff nach 48-stünd. Glühen bisweilen stark zum Brechen neigen. Mit dem Mikroskop und den vom Verf. beschriebenen Untersuchungsmethoden an Metallschnitten lassen sich die Schwächepunkte und der Charakter der Schwäche ermitteln. Es giebt 2 Arten der Schwäche; die eine ist die intergranuläre oder Schwäche zwischen den Körnern. Hierbei wird das Korn des Metalles von einer spröden Hülle umgeben, die anders als die Kornmasse zusammengesetzt ist, oder die spröde Hülle fehlt, und die Körner befinden sich aus noch unbekannter Ursache in keinem vollständigen Zusammenhange. Die andere Art der Schwäche liegt nicht zwischen den Körnern, sondern wird von den wirklichen Spaltungsflächen der Körner selbst gebildet; es ist dies die Schwäche der Spaltbarkeit. Beim Erhitzen auf 600—750° verändern die neben einander liegenden Körner ihre Lage, die nach allen Richtungen gehenden Achsen werden parallel; das Resultat ist ein grosses Korn. Bestehen die Körner aus Krystallen, deren Spaltungsebenen rechtwinkelig zum Längen- und Querschnitt des Eisenstabes liegen, so bricht derselbe leicht; sind die Spaltungsebenen unsymmetrisch geordnet, so wird die Stange beim Zerbrechen grossen Widerstand leisten. Auf die einzelnen Glühversuche kann nicht eingegangen werden. Bei dünnen Blechen kommt auch Sprödigkeit vor, hier haben aber die Schwächen meist bestimmte Richtung, nämlich ungefähr 45° zur Richtung, in der die Bleche gewalzt wurden und rechtwinkelig zur Blechfläche; die schwachen Linien entsprechen also den Spaltungsrichtungen eines Würfels (Eisen krystallisirt cubisch). Für die zuverlässige Beurtheilung der intergranulären Schwäche fehlen noch die Beweise; einige Male wurde hoher Phosphorgehalt als Ursache ermittelt. Es werden noch einige Vorschläge gemacht, wodurch sprödes Material in zuverlässigen zähen Stahl umgewandelt werden könnte, nämlich Erhitzen auf 900° und langsames Abkühlen, ferner Walzen in verschiedenen Richtungen. Beide Vorschläge sind technisch nicht recht durchführbar. Diese technisch wichtige Frage bedarf also noch weiterer Untersuchungen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 212.) *u*

16. Photochemie. Photographie.

Eine Amyllampe für sensitometrische Zwecke.

Von E. Englisch.

Die vom Verf. construirte neue Lampe ähnelt äusserlich der Hefner-Lampe und ist mit einer einfachen Visirvorrichtung versehen, bestehend aus zwei auf beiden Seiten der Flamme stehenden Blechstreifen, welche die Flammenhöhe bestimmen. Eine Beeinflussung der Flammenhöhe durch diese Blechstreifen findet nicht statt, da der Abstand derselben so gross gewählt wurde, dass die Flamme ungestört brennen kann. Die Flammenhöhe ist so bestimmt, dass die Hefner-Lampe und die neue Amyllampe genau gleiche spectrale Zusammensetzung haben; bei beschränktem Raume für die sensitometrischen Arbeiten vermag daher die neue Lampe die Hefner-Lampe vortheilhaft zu ersetzen, wobei auch der wesentlich billigere Preis der ersteren in Betracht kommt. Die Verwendung eines Cylinders ist nicht vortheilhaft, da die Flammenhöhe inconstant wird. Dadurch wird allerdings ein schwarz gestrichener Arbeitsraum nöthig, aber in vielen Fällen wird es genügen, einen zu einem Dreiviertelkreis gebogenen schwarzen Papierschirm zu verwenden, dessen Durchmesser wenigstens 15 cm beträgt, und der am unteren Ende ausgezähnt oder gelocht ist, damit die Luft ungehindert eintreten kann. Die neue Lampe wird von G. Schurr, Tübingen, geliefert. (Arch. wiss. Phot. *1901.* **2**, 279.) *f*

Ersatz des Natriumthiosulfates durch Ammoniumthiosulfit.

Von Divers und Ogawa.

Zum Fixiren der photographischen Negative und Papiercopien eignet sich das Ammoniumthiosulfit nach den Versuchen der Vert. besser als das jetzt allgemein zur Anwendung kommende Natriumthiosulfat, weil es sich leichter aus der Bildschicht auswaschen lässt, mithin der auf das Fixiren folgende Waschprocess bedeutend abgekürzt werden kann. (Phot. Rundsch. *1901.* **15**, 107.)

Ammoniumthiosulfit wurde zu dem gleichen Zwecke bereits 1894 von E. Hühn[5]) *empfohlen.* *f*

Emulsions-Ferrotypen ohne Anwendung von Quecksilberchlorid.

Nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren wurden Ferrotypen (direct erhaltene photographische Positive) hergestellt, indem die mit Bromsilbergelatine-Emulsion begossenen, dunkel lackirten Eisenblechplatten nach dem Belichten, Entwickeln, Fixiren und Waschen in Quecksilberchloridlösung gebadet wurden. Ein grosser Nachtheil dieser Lösung ist ihre starke Giftigkeit. Nach einem neuen, von der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin zum Patent angemeldeten Verfahren erhält man ohne Anwendung von Quecksilberchlorid ein Positiv, wenn man die Bromsilbergelatine-Ferrotypplatten nach der Belichtung mit Lösungen gewisser Entwicklersubstanzen in Gegenwart von Ammoniak behandelt. Von den im Handel befindlichen Entwicklersubstanzen geben *p*-Amidophenol, Glycin und Metol besonders gute Resultate. Als Beispiel für die Zusammensetzung wird die folgende Vorschrift angeführt: Dest. Wasser 300, Natriumsulfit 4, Glycin 2, Ammoniak (0,91 spec. Gew.) 10, Kaliumbromidlösung (1:10) 12. Der Entwickelungsprocess dauert etwa 3 Minuten, wobei das Bild jedoch nur in den höchsten Lichtern sichtbar wird. Nach dem Fixiren tritt das Bild fertig als Positiv hervor; es braucht dann nur noch gewässert und getrocknet zu werden. (Mitth. Act.-Ges. Anilin-Fabr. *1901.* **2**, 45.) *f*

Ammoniumpersulfat als Abschwächer.

Die Misserfolge, welche viele Praktiker beim Abschwächen der Negative mit Ammoniumpersulfat erhalten, rühren zumeist nur von falscher Anwendung dieses Präparates her. Das Abschwächen mit Ammoniumpersulfat ist ein Oxydationsvorgang. Das metallische Silber des Bildes wird zu Silberoxyd oxydirt, das sich im Ueberschusse des Ammoniumpersulfates löst. Da die Sauerstoffabspaltung nur in saurer Lösung vor sich geht, wird also auch eine Abschwächung nur eintreten, wenn die Lösung sauer reagirt. Ferner ist zu beachten, dass das im Persulfat gelöste Silberoxyd sich beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder abscheidet und, da es in dieser feinen Zertheilung nicht beständig ist, sich sofort zu metallischem Silber reducirt. Wäscht man also das Negativ sofort nach dem Abschwächen mit Wasser ab, so setzt sich das metallische Silber in Form eines unregelmässigen, flockigen Niederschlages in und auf der Bildschicht ab. Es ist deshalb nöthig, das Silberoxyd dauernd aufzulösen, indem man die Platte vor dem Auswaschen in eine Lösung von Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat legt. Bei Anwendung der letzteren ist zu beachten, dass dieselbe bei Gegenwart des Luftsauerstoffs abschwächend wirkt. Man darf deshalb die Natriumthiosulfatlösung nicht aufgiessen, sondern muss die Platte in die Lösung hineinlegen. (Atelier des Phot. *1901.* 8, 77.) *f*

Untersuchungen über optische Sensibilisirung. Von Lüppo-Cramer. (Arch. wiss. Phot. *1901.* **2**, 275.)

[5]) Phot. Arch. *1894.* **35**, 30.

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