

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 3. Mai 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 36.)

No. 16. Jahrgang XXVI.

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 19. Juni 1901).

3. Organische Chemie.

Ueber das 2,5-Hexandiol und seine Umwandlungsproducte.

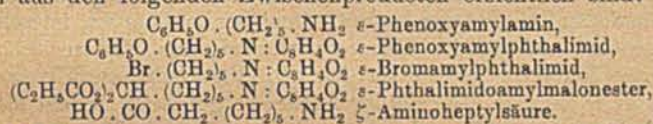
Von P. Duden und R. Lemme.

Die Reduction des Acetylacetons lässt sich in befriedigender Weise ausführen, wenn man mit Natriumamalgame in der Kälte und unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure arbeitet. Nach beendeter Reduction entzieht Aether der mit Ammoniumsulfat abgesättigten Lösung das 2,5-Hexandiol, das durch Destillation im Vacuum rein erhalten wird. Ausbeute ca. 70 Proc. (lässt sich bei kleineren Versuchen bis 80 Proc. steigern). Das 2,5-Hexandiol ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 216—218° unter 750 mm (F. g. i. D.), 120—122° unter 12 mm Druck. Es ist in jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, wird durch Potasche, Aetznatron etc. aus seiner wässrigen Lösung ausgesalzen und ist mit Wasserdampf beträchtlich flüchtig. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt beim Erwärmen das Glykol leicht und glatt in das Dimethyltetrahydrofurfuran, eine leicht bewegliche, ligroinartige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, Siedep. 92—94°. Durch Erhitzen mit dem 3-fachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure während 2 Std. auf 100° wird das 2,5-Hexandiol übergeführt in das 2,5-Dibromhexan (Siedep. 205—211° unter geringer Abspaltung von Bromwasserstoff). Dieses besteht aus den beiden von Demjanoff entdeckten Isomeren, die sich durch Abkühlen mit Aether-Kohlensäureschnee trennen lassen; Schmelzp. des festen Isomeren 38°. Durch Destillation des Dibromids mit Chinolin erhielten die Verf. das Hexa-2,4-dien (Siedepunkt 87—89°). — Die Verf. besprechen sodann die Addition von Brom an das 2,4-Hexadien und die Constitution des Hexadiendibromids; das Brom wird an den Enden des Systems, d. h. an Stelle 2 und 5 aufgenommen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1335.) β

Synthese der ξ -Aminoheptylsäure.

Von Albert Manasse.

Unter Anlehnung an die von Gabriel und Maass¹⁾ ausgeführte Synthese der ϵ -Amidocaprinsäure hat Verf. die ξ -Amidoheptylsäure synthetisch dargestellt, und zwar auf einem Wege, dessen einzelne Stadien aus den folgenden Zwischenproducten ersichtlich sind:



Die ξ -Amino-*n*-heptylsäure, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, stellt ein schneeweisses Krystallpulver dar, Schmp. 186—187°; sie ist von Wallach schon auf anderem Wege, über das Suberon, erhalten worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1367.) β

Ueber einige Halogenderivate der Malonsäure.

Von Richard Willstätter.

Zur Gewinnung der Dibrommalonsäure eignet sich sehr gut die Bromirung der Malonsäure in concentrirter Ameisensäurer Lösung (wie auch bei anderen Halogenirungen Ameisensäure bessere Dienste leistet als Eisessig); auch erhält man sie beim Schütteln mit Brom und concentrirter Schwefelsäure. Den Schmelzpunkt der Dibrommalonsäure fand Verf. zu 130—131° (nach Petrieff 126—128°). Schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser spaltet die Säure glatt 1 Mol. Kohlensäure ab und liefert Dibromessigsäure. — Dibrommalonsäuredimethylester wird gewonnen durch directe Bromirung von Malonsäuredimethylester (am besten im diffusen Lichte unter Einstellen des geräumigen Bromirungskolbens in kaltes Wasser); farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 63—65°. — Dijodmalonsäure wird dargestellt durch Jodirung der Malonsäure mit Jod und Jodsäure in kalter Ameisensäurer Lösung. Die jodirte Säure ist sehr schwer vollständig zu reinigen, da sie in Berührung mit allen möglichen Lösungsmitteln ungemein leicht Zersetzung erfährt. Aus wenig krystallisirter Ameisensäure, unter Erwärmen möglichst rasch umkrystallisirt, scheidet sich die Dijodmalonsäure in glänzenden, hellgelben Krystallblättchen aus, die unscharf bei 119—120° schmelzen. — Den Dijodmalonsäuredimethylester erhielt Verf. durch kurzes Aufkochen von

Dibrommalonsäureester mit fein gepulvertem Jodkalium und wenig Alkohol, schnelles Abkühlen und Ausscheiden durch vorsichtigen Zusatz von Wasser; er bildet, aus Petroläther unkristallisirt, feine, seidenglänzende, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 79—80°. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1374.) β

Ueber Condensationsproducte aus aromatischen Aldehyden und Malonitril.

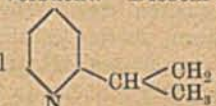
Von W. Walter.

Die Farbstoffe, die eine stark wirkende toxische Gruppe besitzen, haben nach den Anschauungen, die Ehrlich über den Zusammenhang zwischen Constitution und Vertheilung im Organismus vertritt, ein besonderes Interesse. Verf. hat daher einige Farbstoffe dargestellt, die sich vom Malonitril ableiten, und beschreibt vorläufig dessen Condensationsproducte mit *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, Resorcinolaldehyd und Isatin. Das Product aus Malonitril und *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ist intensiv orange gefärbt, das entsprechende Amidoderivat ist gelb, und das aus Benzaldehyd und Malonitril entstehende Benzalmalonitril ist farblos. Der Einfluss der Amido- bzw. Dimethylamido-Gruppe lässt sich an diesem Beispiel wieder sehr schön verfolgen. Das Isatomalonitril bildet gelb-rothe, verfilzte Nadelchen vom Schmelzp. 235°. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1320.) β

Ueber die Condensation von Formaldehyd mit α -Picolin und mit Aethylpyridin.

Von Wilhelm Koenigs und Gustav Happe.

Beim Erhitzen von α -Picolin mit 40-proc. Formaldehydlösung im Einschmelzrohr auf 130—135° entsteht, ausser dem von Ladenburg entdeckten und genauer untersuchten Picolylalkin [$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})$, Monomethylolpicolin] in geringer Menge auch Dimethylol- α -picolin. Aus dem schon von Ladenburg dargestellten α -Pipercolylalkin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})$ hat Koenigs (mit K. Bernhart) durch Oxydation mittels schwefelsaurer Chromsäurelösung die bisher nicht bekannte α -Piperidyllessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})$ gewonnen. — Die Condensation des α -Aethylpyridins mit Formaldehyd hat ebenfalls schon Ladenburg (mit Adam) ausgeführt und das hierbei gewonnene α -Lutidylalkin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$, zu reduciren versucht. Diesem Körper kommt nun, wie die

Verf. zeigen, die Formel  zu. Sie beweisen dies

dadurch, dass sie dieses Condensationsproduct des α -Aethylpyridins mit Formaldehyd in glatter Weise durch Reduction überführten in α -Isopropylpyridin. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1343.) β

Einige Pyridinverbindungen.

Von J. Arthur Hayes.

Wenn einige Verbindungen von Metallen mit Halogenen in Lösung der betr. Halogenwasserstoffsäure mit der betr. halogenwasserstoffsäuren Verbindung des Pyridins zusammengebracht werden, so bilden sich Additionsproducte von krystallinischer Structur, wobei die Zusammensetzung nach der Darstellungsmethode schwankt. Verf. beschreibt folgende neue Verbindungen: Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SbBr}_2 \cdot \text{HBr}$ stellt kleine gelbe Krystalle dar. Sie ist in verdünnter Salzsäure löslich, unlöslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in Aethylalkohol und Chloroform. — Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SnCl}_2 \cdot 3\text{HCl}$ krystallisirt in kleinen weissen nadelförmigen Krystallen. Sie ist löslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform und sehr wenig löslich in 95-proc. Alkohol. — Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{HCl}$ krystallisirt in lachs-farbenen Plättchen. Sie ist löslich in 95-proc. Alkohol und Salzsäure, wenig löslich in Aether und unlöslich in Chloroform. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 360.) γ

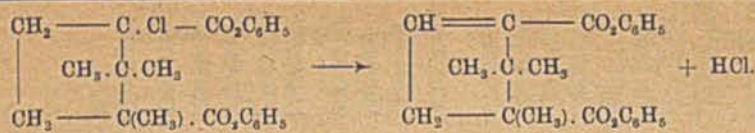
Ueber isomere

Dehydrocamphorsäuren, Lauronsäuren und Bihydrolauractone.

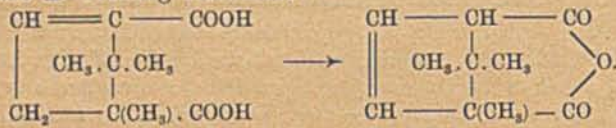
Von J. Bredt, Jos. Houben und Paul Levy.

Bei Einwirkung von Chinolin auf den Diphenylester der Chlorcamphorsäure erfolgt Abspaltung von Salzsäure nach der Gleichung:

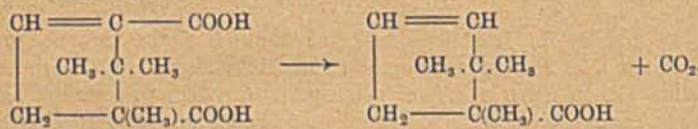
¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 1266.



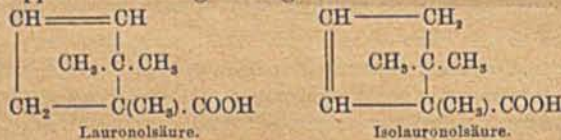
Der so erhaltene Dehydrocamphorsäurediphenylester geht durch Verseifen in die freie Dehydrocamphorsäure (Schmelzp. 202—203°) über. Wird diese Säure unter gewöhnlichem Druck trocken destilliert, so geht sie in das Anhydrid einer isomeren Säure über. Diese „Isodehydrocamphorsäure“ schmilzt bei 178—179°, ihr Anhydrid bei 182—183°. Diese Umwandlung der Dehydrocamphorsäure in das Anhydrid der Isodehydrocamphorsäure lässt sich erklären durch die Annahme, dass eine Verschiebung der doppelten Bindung aus der Δ^1 - in die Δ^2 -Stellung stattfindet:



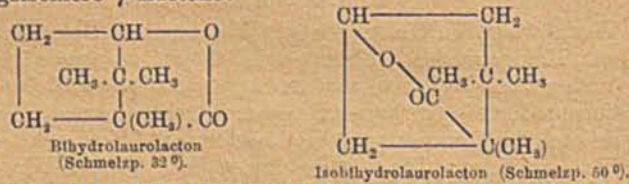
Der Zerfall der Dehydrocamphorsäure bei der trocknen Destillation erfolgt gleichzeitig noch in anderer Richtung, indem unter Abspaltung von Kohlensäure sich die einbasische Lauronolsäure bildet:



Sowohl die Dehydrocamphorsäure, wie die nach vorstehendem Schema aus ihr entstandene Lauronolsäure liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure Camphoronsäure, indem die Antspaltung der Molekel an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt. Dagegen liefert die von Fittig und Wöringer beschriebene Lauronolsäure, welche die Verf. sowohl durch trockene Destillation der Camphorsäure, als auch nach Aschan aus Bromcamphorsäureanhydrid dargestellt haben, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Spur Camphoronsäure. Die Verf. bezeichnen die Fittig-Wöringer'sche Säure als Isolauronolsäure. Lauronolsäure und Isolauronolsäure stehen wohl in derselben Beziehung wie Dehydrocamphorsäure und Isodehydrocamphorsäure (s. oben), indem ihre Verschiedenheit durch die Lage der doppelten Bindung bedingt ist:



Durch Annahme dieser Constitutionsformeln lässt sich auch die von verschiedenen Forschern gemachte Beobachtung erklären, dass sowohl Lauronolsäure, wie auch Isolauronolsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren in dasselbe γ -Lacton, Isobihydro-lauronolacton (Schmelzp. 50°) übergehen. — Bei dem Versuche, aus dem salzsauren Salze der Bihydroaminolauronolsäure (erhalten durch Einwirkung von Brom und Alkali auf α -Camphoraminsäure) durch Destillation mit Kalk Kohlensäure abzuspalten, wurde ihr Anhydrid, das Bihydro-lauronolactam erhalten. Dieses lässt sich durch salpetrige Säure in eine wohl charakterisierte Nitrosoverbindung vom Schmelzp. 138—139° überführen, welche beim Kochen mit wässriger Kalilauge Stickstoff abspaltet und beim Ansäuern das entsprechende Bihydro-lauronolacton (Schmelzp. 32°) ergibt. Dieses Lacton ist gänzlich verschieden von dem eben erwähnten Isobihydro-lauronolacton (Schmelzp. 50°). Die Verf. betrachten beide Verbindungen als stellungsisomere γ -Lactone:



(D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1286.)

β

Ueber das Verhalten des Rohkautschuks gegen concentrirte Salpetersäure.

Von R. Ditmar.

Unter den Reactionsproducten bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Rohkautschuk konnte Verf. einen gelben, amorphen Körper isoliren, der bei 142—143° sintert und sich bald bei höherer Temperatur zersetzt. Aus den Analysen ergab sich für den Körper die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$. Moleculargewichtsbestimmungen nach Beckmann ergaben Werthe von 250—261, während sich aus der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ 256 berechnet. Ob das Product in einem Zusammenhange mit einer Dinitroverbindung des Carvacrols oder einem Dinitroproduct der Cuminsäure steht, sollen weitere Untersuchungen lehren. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1401.)

β

Zur Kenntniss des Aethylbenzylanilins. Von G. Schultz und E. Bosch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1286.)

Halochromie des Dimethyläthers des 2,7-Dioxynaphthalins. Von Hugo Kauffmann. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1321.)

Ueber die Condensation des γ -Methyl- β -äthylpyridins mit Formaldehyd. Von Wilhelm Koenigs. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1349.)

Abkömmlinge der Cinchomeronsäure. Von S. Gabriel und J. Colman. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1358.)

Ueber Diamidosulfonal. Von Albert Manasse. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1372.)

Ueber Derivate der Diaminoessigsäure und Diaminomalonsäure. Von Richard Willstätter. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1378.)

Ueber schwefelhaltige cyclische Verbindungen. II. Von W. Autenrieth und R. Hennings. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1388.)

4. Analytische Chemie.

Rubrescin, ein neuer Indicator für die Alkali- und Acidimetrie.

Von A. Rosenfeld und J. Silber.

Dargestellt wird der neue Indicator, das Rubrescin, auf folgende Weise: 50 g Resorcin und 25 g Chloralhydrat werden im Oelbade zusammengeschmolzen. Bei 160° geht die Reaction ohne Erwärmen unter Austritt von Salzsäure weiter. Die Schmelze ist eine leicht zerbröckliche, nicht hygroskopische Masse. Sie ist unlöslich in Chloroform, wenig löslich in Aether, löslich in der Wärme in Amylalkohol und in der Kälte in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Wasser. Zur Reinigung des Rubrescins wurde die gepulverte Schmelze in der Wärme mit Chloroform behandelt. Die 1-proc. Lösung des Rubrescins ist dunkelroth. Die Empfindlichkeit des Rubrescins gegen Alkali ist sehr gross. 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Natronlauge auf 100 ccm Wasser mit 3—6 Tropfen einer 1-proc. Lösung versetzt, behält seine rothe Färbung 1 Std., und noch 1 Tag lang ist eine rothe Fluorescenz zu bemerken. Bei Anwendung von Phenolphthalein unter gleichen Bedingungen verschwindet die rothe Färbung in einigen Secunden. Dasselbe günstige Resultat wird mit 1—2 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Borax, normalem und saurem kohlensauren Natrium erhalten. Mit 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure verschwindet die rothe Färbung vollständig, wenn 3 Tropfen des Indicators angewendet wurden, bei 5—6 Tropfen ist die Flüssigkeit deutlich gelb. Auch Ammoniak giebt eine rothe Färbung. Das Rubrescin ist als ein Indicator von stark saurem Charakter anzusehen. Es folgt eine Reihe von Beleganalysen, welche den Vorzug des Rubrescins vor Lackmus und Phenolphthalein beim Titriren beweisen sollen. Versuche über die Brauchbarkeit des Rubrescins bei kohlensauren Verbindungen und Alkaloiden werden fortgesetzt. (Farmazef 1902. 10, 263.)

Alte und neue Reactionen des Ozons.

Von Carl Arnold und Curt Mentzel.

Jodzinkstärkelösung oder Jodkaliumstärkelösung, sowie Guajakinctur bläuen sich mit Ozon in gleicher Weise wie mit Chlor-, Brom- und Stickstoffdioxid-Gas, sind also zur Charakterisirung des Ozons nicht brauchbar. Auch die Houzeau'sche Reaction, welche auf der Bläuung von rothem, mit Jodkaliumlösung getränktem Lackmuspapier durch das aus dem Jodkalium frei werdende Kaliumhydroxyd beruht, ist vollkommen unbrauchbar, da alle im Handel vorkommenden Papiere schon durch verdünnte Jodlösung gebläut werden. Die Verf. haben die Houzeau'sche Reaction in anderer Weise zum Ausdruck gebracht, indem sie sämtliche bekannten alkaliempfindlichen Indicatoren an Stelle von Lackmus prüften, wobei sich jedoch nur Phenolphthalein, Rosolsäure und Fluorescein als brauchbar erwiesen. Ebenso ist das Thalliumhydroxydul, sowie das vielseitig empfohlene Tetramethyl-*p*-phenyldiamin zur Charakterisirung des Ozons unbrauchbar. Auch in dem Gebrauch der von Erlwein und Weyl empfohlenen Phenyldiamine haben die Verf. einen besonderen Vorzug zur Charakterisirung des Ozons nicht finden können. Dagegen eignet sich hierfür nach ihnen Benzidin (*p,p'*-Diamidodiphenyl). Benzidinpapier, hergestellt durch Tränken von Filtrirpapier mit einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung, färbt sich nur mit Ozon direct braun, von Stickstoffdioxid und Brom wird es blau, von Chlor vorübergehend blau, dann roth-braun gefärbt. Benzidin wird noch übertroffen durch Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1324.)

β

Allgemeine Fehler bei der Bestimmung von Kieselsäure.

Von W. F. Hillebrand.

Durch die Versuche des Verf. werden die Feststellungen früherer Autoren bestätigt, dass die Kieselsäure durch eine einzige oder beliebig viele Abdampfungen mit Salzsäure nicht ganz unlöslich gemacht werden kann, wenn eine einzige Filtration darauf folgt, wobei die Temperatur beliebig sein kann, dass vielmehr zwei oder mehrere Abdampfungen, welche mit Filtrationen abwechseln, erforderlich sind, um befriedigende Resultate sicher zu erhalten. Verf. zeigt ferner, dass die allgemein angenommene Ansicht, dass etwas Kieselsäure, welche mit in das Filtrat geht, durch Ammoniak oder Natriumacetat in Gegenwart von viel Aluminium oder Eisen gänzlich niedergeschlagen wird, unrichtig ist; ferner dass Kieselsäure in geschmolzenem Kaliumpyrosulfat merklich löslich ist, und

dass folglich, wenn bei der Analyse erhaltene siliciumhaltige Oxyde des Eisens und Aluminiums geschmolzen werden, ihr Kieselsäuregehalt nur zum kleinen Theile ungelöst zurückbleibt, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser oder Säure aufgenommen wird. Beide Fehlerquellen werden vermieden, wenn man alle Kieselsäure zu Beginn abscheidet. Das Glühen auf dem Gebläse, um das richtige Gewicht der bei der Analyse gewonnenen Kieselsäure zu bekommen, ist nothwendig. Die entgegengesetzte Meinung von Lunge und Millberg, welche darauf beruht, dass sich die aus Kieseltetrafluorid abgeschiedene Kieselsäure anders verhält, ist deshalb nicht gerechtfertigt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 362.) γ

Ueber die Anwendung der Bechi'schen oder Silbernitratreaction auf Olivenöle.

Von L. M. Tolman.

Verf. fand bei einer grossen Anzahl von Salatölen, dass fast alle eine Braunfärbung mit dem Bechi'schen Reagens bei gewöhnlicher Anwendung desselben gaben, wenn das Oel vorher nicht gereinigt war. Als Reagens benutzte Verf. das von Pearman und Moor, später von Wesson vorgeschlagene modificirte Bechi'sche Reagens. Verf. beschreibt seine Methode folgendermassen: Zu ungefähr 25 ccm Oel giebt man 25 ccm 95-proc. Alkohol, erwärmt gelinde und schüttelt kräftig. Danach lässt man die Probe stehen, bis sich die Flüssigkeiten getrennt haben, giesst so viel wie möglich von der alkoholischen Lösung ab und wäscht den Rückstand mit 2-proc. Salpetersäure und schliesslich mit Wasser. Wurden Baumwollensamenöle in dieser Weise behandelt, so reagierten sie in unverminderter Stärke, während Olivenöle, welche vor der Behandlung tiefe Braunfärbungen gaben, nach der Behandlung überhaupt keine Färbung oder Silberreduction zeigten. Die freien Fettsäuren und andere Producte in ranzigen Oelen, welche offenbar die Ursache der Braunfärbung mit dem Bechi'schen Reagens in solchen Oelen waren, werden durch den Alkohol aufgelöst und mit diesem entfernt, während der reducirende Stoff des Baumwollensamenöles nicht angegriffen wird. Diese Methode kann auf Specke oder andere Fette angewandt werden, die mit dem Bechi'schen Reagens geprüft werden sollen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 396.) γ

Eine Untersuchung der Bechi'schen Reaction für Baumwollensamenöl.

Von Augustus H. Gill und Charles H. Dennison.

Während beim Sesamöl die Substanzen sehr wohl bekannt sind, auf welche die Baudouin'sche Reaction zurückzuführen ist, ist dies bei der Bechi'schen Reaction nicht der Fall. Einige nehmen eine Schwefelverbindung, Andere einen aldehydartigen Körper als vorhanden im Oele an, welcher die Bechi'sche Reaction giebt. Die Verf. fanden, dass ein Oel, wenn es auf 260° erhitzt war, weder die Bechi-Milliau'sche, noch die Halphen'sche Reaction gab. Dies schien anzuzeigen, dass es ein und derselbe wirksame Stoff ist, welcher beide Reactionen giebt, doch hat Raikow²⁾ durch Oxydation des Oeles mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ein Oel erhalten, welches die Bechi'sche, aber nicht die Halphen'sche Reaction gab. Um auf aldehydartige Körper zu prüfen, verfuhr die Verf. in folgender Weise: 400 ccm Oel wurden mit einer gleichen Menge starker Natriumhyposulfitlösung 12 Std. lang geschüttelt. Das Oel gab nach der Trennung der Schichten die Bechi'sche Reaction, obgleich längere Zeit für das Auftreten derselben erforderlich und die Reaction selbst weniger intensiv war. Dies wurde wiederholt; dabei schieden sich Krystalle aus, welche bei der Destillation mit Natriumcarbonat keine Aldehydreaction mit dem Fuchsin-Aldehyd-reagens lieferten. Ein Theil des Oeles wurde mit trockenem Ammoniak-gas 7 Std. lang behandelt. Doch hatte sich keine krystallinische Verbindung eines Aldehydammoniaks gebildet; das Oel gab die Bechi-Milliau'sche Reaction sogar intensiver. — Prüfung auf Schwefelverbindungen. In 2 Fällen nur gab die durch Einwirkung von Silbernitrat auf die Fettsäure gebildete schwarze Verbindung Schwefelwasserstoff ab. Wenn nun in der Fettsäure genügend Schwefelverbindungen vorhanden waren, um Silbernitrat zu schwärzen, so sollten andere Metalle charakteristische Färbungen ergeben. Salze von Cadmium, Blei, Kupfer und Quecksilber wurden mit negativem Erfolg versucht, ausgenommen muss die Reduction von Quecksilbersalzen zu metallischem Quecksilber werden. — Aldehydartige Körper dürften im Baumwollensamenöle nicht zugegen sein, eher noch Schwefelverbindungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 397.) γ

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Einige neue Nahrungsmittel aus Pflanzenprotein.

Von M. Wintgen.

Roborat, Aleuronat neu und Energin, drei neue Nahrungsmittel, von denen Roborat und Aleuronat aus Weizen, Energin aus Reis gewonnen werden, sind fast geruch- und geschmacklos und in Wasser nur wenig löslich. Unter den drei Eiweisspräparaten vermag Roborat am meisten Wasser aufzunehmen, d. h. auf 100 g = 265 g, während 100 g Aleuronat 155 g Wasser und 100 g Energin nur 90 g Wasser aufnehmen. In allen drei Nahrungsmitteln konnte Stärke nachgewiesen werden, und zwar

viel im Roborat und Aleuronat, wenig dagegen im Energin. Die mit Weizenmehl unter Zusatz von je 10 Proc. des einzelnen Eiweisspräparates, sowie mit reinem Weizenmehl ausgeführten Backversuche zeigten, dass das Roborat-Gebäck stets das lockerste war, dann folgten das reine Weizenbrot und erst an dritter und vierter Stelle die unter Zusatz von Aleuronat bzw. Energin hergestellten Gebäcke. Die quantitative Prüfung der drei Nahrungsmittel ergab:

	Wasser Proc.	Robprotein Proc.	Aetherextract Proc.	Stärke Proc.	Robfaser Proc.	Asche Proc.
Roborat . . .	10,65	79,18	4,15	4,43	0,19	1,34
Aleuronat, neu . . .	7,24	80,81	5,63	6,05	0,26	1,18
Energin . . .	9,09	83,75	4,64	0,67	0,27	1,03

Hiernach weicht der gefundene Gehalt an Protein von Roborat und Aleuronat nicht unerheblich von den Angaben ab, welche die Fabrikanten über ihre Präparate machen, zum Theil aber auch von den Resultaten, welche andere Autoren erhalten haben. Da die Fettbestimmung durch Extraction der Präparate mit Aether zu niedrige Resultate liefert, so wurden die Nahrungsmittel in conc. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach einem mit Pepsin-Salzsäure ausgeführten künstlichen Verdauungsversuch blieben von dem Roborat 7,5 Proc., von dem Aleuronat 3,7 Proc. und von dem Energin 6,0 Proc. unverdaut. Die Ausnutzungsversuche wurden in 4-tägigen Perioden bei je zwei Versuchspersonen durchgeführt, wobei die Nahrungsmittel mit Reisbrei, der mit Butter und Zucker zubereitet war, gegeben wurden. Unter Berücksichtigung des unverdaulichen Proteins des Reis betrug die Ausnutzung des Proteins bei dem Roborat 92,84 Proc., bei dem Energin 97,82 Proc. und bei dem Aleuronat 98,75 Proc. Nach dem Verf. sind Roborat, Aleuronat neu und Energin als sehr proteinreiche Nahrungsmittel zu bezeichnen, deren Proteingehalt erheblich höher ist, als derjenige der meisten Milcheiweisspräparate; andererseits übertreffen die genannten Nahrungsmittel das proteinreichere Tropan in Bezug auf Verdaulichkeit. In Folge ihrer physikalischen Beschaffenheit eignen sich die drei Nahrungsmittel als Zusatz für die verschiedensten Speisen. Das Roborat wird sich besonders für Gebäcke und neben dem Aleuronat für Suppen eignen. Ebenso geeignet erscheinen diese Nahrungsmittel für Militär und Expeditionen. Als Ersatz für Fleisch werden diese Präparate jedoch trotz des viel niedrigeren Preises nie in Frage kommen, da ihnen der Geschmack fehlt. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. 1902. 5, 289.) *st*

Verfälschte weisse Pfefferkörner.

Von J. Heckmann.

Verf. hatte einen ganzen weissen Pfeffer unter den Händen, welcher 43,8 Proc. verfälschte Körner enthielt. Die letzteren enthielten 53,65 Proc. Asche und 51,06 Proc. in Salzsäure Unlösliches. Der verfälschte Theil des Pfeffers bestand aus schwarzen Pfefferkörnern, welche mit einer aus Thon und Schwerspath bestehenden Hülle umgeben waren. Der Schwerspathgehalt der leicht ablösbaren weisslichen Schicht betrug 90,1 Proc. Die verfälschten weissen Pfefferkörner waren meistens etwas grösser als die echten Körner und auf den ersten Blick als Kunstproduct zu erkennen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1902. 5, 302.) *st*

Nachweis von extrahirtem Thee durch Sublimation.

Von A. Nestler.

Unter zahlreichen, vom Verf. untersuchten Theeproben geringerer Qualität konnte in zwei Fällen eine Verfälschung nachgewiesen werden. Diese beiden, als „Brakfast“ bezeichneten Theesorten bestanden zum Theil aus unregelmässig gefalteten, sich hart anführenden Theilen, deren Oberfläche bisweilen glänzend war; ausserdem enthielt dieser Thee runde, bis erbsengrosse, aus sehr kleinen, fest zusammenhängenden Fragmenten bestehende Körner, welche mittels Stärkekleisters zusammengehalten waren. Auch an den harten, bisweilen glänzenden Theilen des Thees liess sich Stärke nachweisen. Der Nachweis von Coffein in diesen harten Theilen der beiden Theesorten durch Sublimation lieferte keine Spur von Coffeinadeln; es handelte sich daher um extrahierte Theeblätter. Dagegen konnte in den durch Stärkekleister zusammengeklebten Körnern Coffein nachgewiesen werden. Nach weiteren Mittheilungen des Verf. ist man unter Anwendung des von ihm angegebenen Verfahrens³⁾ im Stande, noch in einem nicht extrahierten Theefragment von ca. 1 mg Gewicht Coffein nachzuweisen. Um die mikroskopische Untersuchung des Sublimates zu erleichtern, empfiehlt es sich, zur Bedeckung des zur Aufnahme des Thees dienenden Uhrglases eine Glasplatte zu verwenden. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussm. 1902. 5, 245.) *st*

Elektrisch behandelter Marsalawein.

Von J. Boes.

Der elektrische Strom findet Verwendung bei der Kellerbehandlung der Weine, indem durch seine Einwirkung junge Weine rasch Bouquet erhalten und den Charakter älterer Weine annehmen, während gleichzeitig eine Sterilisirung der Weine erfolgt. Die Untersuchung von Marsalawein ergab, dass sich die elektrisch behandelten Weine hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von den nach alter Weise bereiteten nicht unterscheiden. Der Säuregehalt der Weine war durch die Stromwirkung nicht verändert worden. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 274.) *s*

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 151.

³⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 562, 583.

6. Agricultur-Chemie.**Ueber eisenfleckige Kartoffeln.**

Von F. Bubák.

Im Jahre 1898/99 wurden der phytopathologischen Abtheilung der Versuchsstation Prag einige Male Proben von eisenfleckigen Kartoffeln eingesandt, die äusserlich normal waren, beim Durchschneiden im Inneren aber einen oder mehrere braune Flecken zeigten. Nach den bisher gemachten Erfahrungen und nach der Untersuchung der Bodenarten, auf denen die Kartoffeln gewachsen waren, ist zu vermuthen, dass ein Ueberschuss von sauren Eisenverbindungen, welche in Folge von Kalkarmuth der betreffenden Felder im Boden nicht gebunden und neutralisirt werden konnten, einen schädlichen Einfluss auf die Entwicklung der Knollen hat und die Eisenfleckigkeit hervorruft. Auch wurde andererseits constatirt, dass in Böden, wo eisenfleckige Kartoffeln gewachsen waren, Brauneisenstein in grösserer Menge vorhanden war. (*Ztschr. landw. Versuchsw. Oesterr.* 1902. 5, 396.)

Ueber Rübenbau.

Von Kiehl.

Verf. macht auf verschiedene wichtige, mehr als bisher zu beachtende Punkte aufmerksam, u. a. auf Verwendung des für jeden Einzelfall geeigneten, d. h. früh-, mittel- oder spätreifen Samens und genaue Feststellung der betreffenden Erträge nach Quantität und Qualität, auf richtige Zeit der Aussaat und Ernte unter vorheriger Feststellung der Reihenfolge der abzuräumenden Felder und auf eingehendere Berücksichtigung der klimatischen Verhältnisse. (*Centralbl. Zuckerind.* 1902. 10, 652.)

Cultur der Futterrüben. Von Dehérain. (*Sucr. indig.* 1902. 59, 430.)
Zuckerrohrbau in Martinique. Von Landes. (*Sucr. indig.* 1902. 59, 435.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.**Ueber die quantitative Bestimmung des Senföles.**

Von P. Roeser.

Verf. schlägt vor, das Senföl in folgender Weise zu bestimmen: 5 ccm einer Lösung von 1 g Oel auf 100 ccm 95-gräd. Alkohol werden in einen graduirten Kolben von 100 ccm gebracht. Man giebt 10 ccm Ammoniak hinzu und verdünnt mit destillirtem Wasser. In diese Lösung lässt man 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat fließen und schüttelt öfters durch drehende Bewegung des Kolbens. Nach 24 Std. füllt man auf 100 ccm mit destillirtem Wasser auf, filtrirt und nimmt 50 ccm heraus in ein Becherglas, welches 5 ccm auf die $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung eingestellte $\frac{n}{10}$ -Kaliumcyanidlösung enthält. Man titirt den Ueberschuss des Cyanids mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung zurück in Gegenwart von 8 Tropfen einer schwach ammoniakalischen Kaliumjodidlösung 1:20. Die Anzahl ccm Silbernitratlösung n für die 50 ccm werden für die 100 ccm verdoppelt ($n + n$). Mit 17 multiplicirt stellen sie die Menge des anfänglichen Silbernitrat dar, welches in Silbersulfid umgesetzt worden ist. Diese Menge q giebt mit 0,7294 multiplicirt die Menge Silbersulfid für 10 ccm, und diese letztere Menge q' ergiebt mit 0,4301 multiplicirt die Menge des angewendeten Senföles, nämlich 0,05 g, wenn das untersuchte Oel rein ist. Man kann die Rechnung abkürzen, indem man $n + n$ mit 0,3137 multiplicirt. — Bei Pulvern, Senfmehlen, nimmt man 5 g, bringt diese in einen Kolben mit 60 ccm Wasser und giebt gleich hinterher 15 ccm 60-gräd. Alkohol. Nach 2 Std. destillirt man. Das Destillationsproduct wird in einem graduirten Kolben von 100 ccm aufgefangen, welcher 10 ccm Ammoniaklösung enthält. Man fängt etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit auf, giebt 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung hinzu und füllt mit destillirtem Wasser auf 100 ccm auf. Hiernach verfährt man wie oben weiter. (*Journ. Pharm. Chim.* 1902. 6. Sér. 15, 361.)

Zur Prüfung des Koloquinthenextractes.

Von W. Bräutigam.

Das D. A.-B. IV sieht eine Prüfung des Koloquinthenextractes auf den wirksamen Bestandtheil, das Kolocynthin, nicht vor. Verf. giebt folgendes Verfahren an: 1 g fein zerriebenes Extract wird in einem Kölbchen 2 Mal mit je 30 g Alkohol 1 Std. lang bei 20—25° unter öfterem Umschütteln ausgezogen und der Rückstand mit 20 g Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und damit auf 120 g gebracht, worauf man unter häufigem Umschütteln 2 Std. lang bei 25° stehen lässt. Dann filtrirt man, wäscht mit 30 g Wasser nach, löst im Filtrat 0,25 g Bleiacetat und setzt 3 g Bleiessig hinzu. Nach vollendeter Fällung wird filtrirt und der Niederschlag 2 Mal mit je 30 g Wasser ausgewaschen. Dem Filtrate fügt man 2 g Aluminiumsulfat und 4 g Thierkohle hinzu und verdampft zur Trockne. Der Trockenrückstand wird dann 2 Mal mit je 30 g Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abgiessen zurückbleibende Aether möglichst verdunstet. Hierauf wird der Rückstand 2 Mal mit je 40 g Alkohol 1 Std. lang unter öfterem Umschütteln ausgezogen und das Zurückbleibende noch mit 30 g Weingeist abgespült. Die vereinigten Auszüge werden filtrirt, zur Trockne verdampft, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung durch ein kleines, mit Weingeist angefeuchtetes Filter filtrirt und eventuell die Filtration so oft wiederholt, bis die Lösung

klar bleibt. Dann wird das Filter einige Male mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat in gewogenen Porzellanschälchen oder Uhrglase zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, Kolocynthin, soll mindestens 0,04 g betragen. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 315.)

Heidelbeerwein, ein natürlicher Eisenmanganwein.

Von E. Ostermayer.

Verf. hatte schon früher die Beobachtung gemacht, dass der Heidelbeerwein einen bedeutend höheren Gehalt an Eisenmangan hat, als es bei Traubenweinen der Fall ist. Es ist nun der Firma Dr. A. Aumann gelungen, ohne irgend welchen künstlichen Zusatz von Chemikalien nach einem besonderen Verfahren einen Heidelbeerwein als natürlichen Ferromanganwein von hohem Gehalte zu erzielen, während die Phosphorsäure stark zurücktritt. Bei 2 Sorten waren in 100 ccm Wein enthalten: Alkohol 9,2, Säure 0,54, Gerbstoff 0,19, Extract 2,36, Ferromangan in 1 l 0,35 g, bezw. Alkohol 13,2, Säure 0,55, Gerbstoff 0,22, Extract 3,25, Ferromangan in 1 l 0,46 g. Die Weine werden als Sanguigenweine in den Handel gebracht. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 316.)

Saponarin,**ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glykosid aus Saponaria.**

Von G. Barger.

Zur Darstellung des Saponarins werden getrocknete Blätter von *Saponaria officinalis* mit Wasser gekocht, das Extract filtrirt, eingeeengt, mit Essigsäure angesäuert und dann während einiger Tage sich selbst überlassen. Der schmutzig weisse Niederschlag besteht aus Saponarin; dasselbe stellt, durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat und Ausfällen mit Essigsäure und Krystallisieren aus Wasser gereinigt, eine weisse, flockige Masse dar, die aus sehr kleinen, 4—7 μ langen, im polarisirten Lichte doppelt brechenden Nadelchen besteht. Saponarin ist kaum löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, dagegen leicht löslich in Alkalien — KOH, NaOH, NH₃, Na₂CO₃, Ba(OH)₂ — mit intensiv goldgelber Farbe. Durch Jodjodkaliumlösung wird die wässrige Lösung intensiv blau gefärbt. Saponarin besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, es ergab lufttrocken C = 50,66 Proc., H = 6,30 Proc. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren wird Saponarin langsam gespalten; man erhält eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich eine gelbe Substanz absetzt. Letztere zeigt ganz ähnliche Reactionen wie das Saponarin, ihr fehlt aber die Blaufärbung mit Jod. Als zweites Product der Hydrolyse ist ein Zucker, Glykose, vorhanden; Saponarin ist demnach ein Glykosid. Aus den beim Schmelzen des Saponarins mit Aetzkali erhaltenen Producten isolirte Verf. *p*-Oxybenzoesäure und einen aromatischen Alkohol (wahrscheinlich Hydrochinon). Verf. setzt die Untersuchung des Saponarins und des „Amidon soluble“ anderer Pflanzen fort. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 1296.)

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von B. Hauke. (*Ztschr. österr. Apoth.-Ver.* 1902. 40, 445.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.**Die Giftigkeit und Schädlichkeit einiger Theerfarbstoffe.**

Von G. W. Chlopin.

Wie schon früher J. Frenzel⁴⁾, so hat auch Verf. die Farbstoffe Metanilgelb und Mandarin auf ihre Wirkung bei innerlichem Gebrauche geprüft und ist hierbei zu folgenden Resultaten gelangt: Metanilgelb ist in Gaben von 2—3 g täglich für Hunde und in solchen von 0,2 g für Menschen nicht giftig, und es dürfte daher dieser Farbstoff vom praktischen Standpunkte aus als unschädlich zu bezeichnen sein. Im Gegensatz zu den Mittheilungen Frenzel's muss das Mandarin als schädlich bezeichnet werden, da es bei Hunden schon in Gaben von 2 g täglich Erbrechen und Diarrhoe hervorrufen kann. Für Menschen scheinen noch kleinere Gaben von Mandarin giftig zu sein, denn nach dem Einnehmen von nur 0,2 g dieses Farbstoffes trat sehr unangenehmes Allgemeinbefinden, wie Trockenheit im Schlunde und Blutandrang nach dem Kopfe, ein. Das Unwohlsein dauerte ca. 5 Std., nach welcher Zeit auch der Harn wieder normale Färbung zeigte. Nach diesem Versuche kann man Frenzel's Schlussfolgerung nicht zustimmen, nach welcher Mandarin in den kleinen Dosen, in denen es mit Nahrungs- und Genussmitteln während 24 Std. in den menschlichen Körper gelangen kann, schwerlich eine schädliche Wirkung äussern kann. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 241.)

Ueber das Verhalten stereoisomerer Substanzen im Thierkörper.

(I. Mittheilung.)

Von C. Neuberg und J. Wohlgemuth.

Da die Untersuchung von A. Brion über das Schicksal der verschiedenen, leicht zugänglichen Weinsäuren im Körper des Hundes bis heute die einzige geblieben ist, in der experimentell der Einfluss der Stereoisomerie auf den Verlauf vitaler Prozesse im höher entwickelten Organismus verfolgt ist, beabsichtigen die Verf., in der angedeuteten Richtung eine Reihe von spiegelbildisomeren Körpern zu untersuchen,

4) *Chem.-Ztg. Repert.* 1901. 25, 356.

die verschiedenen geeigneten Gruppen der organischen Chemie angehören, und haben mit Versuchen über die Arabinosen und deren Derivate begonnen, denen solche mit den 3 Galaktosen und Mannosen folgen werden. In den Versuchen mit den Arabinosen, Arabonsäuren und Arabiten tritt in eindeutiger Weise der Einfluss zu Tage, den die Configuration auf das Schicksal dieser Substanzen im Thierkörper ausübt. Unzweifelhaft bestehen auch für den höher entwickelten Organismus Beziehungen zwischen dem molecularen Bau von physiologischem Agens und Angriffsobject, wie sie E. Fischer für den Verlauf der einfachen, ausserhalb der lebenden Zelle sich vollziehenden fermentativen Prozesse gezeigt hat. — Ferner schliessen die Verf. aus den Versuchen, dass die Höhe der Ausnutzung von Kohlenhydraten der Fünfkohlenstoffreihe im Thierkörper von der Gesamtmenge aller übrigen, auch ungleichen Kohlenhydrate abhängig ist, die für die Verwerthung zur Verfügung steht. Dem Menschen und dem mit gemischter Kost ernährten Thier bietet sich in den Hexosen seiner Nahrung und deren anhydrierten Polysacchariden für die Befriedigung seines Kohlenhydratbedürfnisses ein leicht assimilirbares Material. Unter normalen Verhältnissen überwiegen die Hexosen und ihre Derivate so bedeutend, dass eine Ausnutzung der Pentosen kaum in Frage kommt. In der Nahrung der Pflanzenfresser machen die Pentosane einen nicht unwesentlichen Antheil der vorhandenen Substanzen aus der Zuckergruppe aus, aus denen das Kohlenhydratbedürfniss gedeckt werden muss. Diese Aufgabe wird jedenfalls durch im Darm wirkende spezifische Enzyme erleichtert; durch Gewöhnung ist diese Mühe für den Pflanzenfresser so gering geworden, dass er bei gleichzeitiger Verabreichung von freier Pentose und Nahrungspentosan sogar letzteres noch verwerthet und sich erst bei völligem Ausschuss des letzteren allein mit dem freien Zucker der Fünfkohlenstoffreihe begnügt. Die *l*-Arabinose nähert sich ganz allgemein in ihrem Verhalten mehr als die *d*-Arabinose dem Traubenzucker, der *d*-Glykose, trotzdem nur zwischen den beiden letzten Zuckern ein genetischer Zusammenhang besteht. Schliesslich weisen die Verf. noch auf das unverkennbare Bestreben des Thierkörpers hin, Racemkörper zu bilden; das Schicksal der racemischen Arabinose im Thierleib besitzt ein besonderes actuelles Interesse in Rücksicht auf die Fünfkohlenstoff-Zuckerkrankheit, die Pentosurie. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 41.) ω

Ueber die Umwandlung des Adenins im thierischen Organismus.

Von Arthur Nicolaier.

Nach subcutaner Einverleibung von Adenin fand Verf. in den Nieren von Ratten Ablagerungen, welche in ihrer Beschaffenheit ganz mit den von Minkowski auf gleiche Weise bei Hunden erzeugten übereinstimmen, aber nicht, wie dieser angab, aus Harnsäure bzw. Uraten, sondern aus 6-Amino-2,8-dioxypurin bestanden. (Centralbl. medicin. Wissensch. 1902. 40, 145.) ω

Zur Kenntniss des Pseudomucins.

Von Karl Neuberg und Felix Heymann.

In aus verschiedenen Cysten gewonnenem, an reducirenden Substanzen reichem Material konnte nur Chitosamin als Product der Hydrolyse aufgefunden werden. Dies ergab sich daraus, dass durch Oxydation mit Salpetersäure lediglich Norisozuckersäure erhalten wurde, und dass durch Einwirkung von *p*-Bromphenylhydrazin nur das entsprechende Glykosazon gefunden wurde. Ob dieser Befund auf Pseudomucin anderer Herkunft ausgedehnt werden kann, bleibt noch fraglich. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 201.) ω

Embryochemische Untersuchungen.

Von P. A. Levene.

Nachdem Kossel festgestellt hat, dass die echten Nucleine nur in bebrüteten Eiern vorkommen, in den anderen nur Paracucleine, hat Verf. versucht, die Verschiedenheit im Gehalte an Eiweisskörpern und an anderen stickstoffhaltigen Substanzen in bebrüteten Eiern von verschiedenem Alter zu bestimmen. Er fand:

Procente des Stickstoffs in

	Procente des Stickstoffs in			
	unbebrüteten Eiern	bebrüteten, 24 Std. alt	bebrüteten, 10 Tage alt	bebrüteten, 19 Tage alt
Stickstoff der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Substanzen	21,10	21,37	22,72	—
Stickstoff der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen nicht eiweissart. Natur	12,07	25,10	12,48	28,25
Stickstoff der Eiweisskörper	66,00	53,57	64,79	71,84

Ferner beschäftigte sich Verf. mit der Frage des Vorkommens von Monoaminosäuren in den bebrüteten Eiern und fand, dass bebrütete Eier sicher Monoaminosäuren enthalten. Es ist auch wahrscheinlich, dass die untersuchten Präparate aus einem äquimolecularen Gemische von Monoaminobuttersäure und Monoaminovaleriansäure bestanden. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 35, 80.) ω

Beiträge zur Kenntniss der Agglutination rother Blutkörperchen.

Von Arthur Klein.

Aus rothen Blutkörperchen nach Verreiben mit Quarzsand gewonnene Extracte vermochten theilweise (Kaninchen, Hund, Meerschweinchen, fast nie Hund und Pferd) rothe Blutkörperchen anderer Thierarten, oft auch solche der eigenen Art und desselben Individuums, zu agglutinieren.

Auch Blutsera mancher normaler Thierarten enthalten Iso- und Autoagglutinine, meist aber nur in geringen Mengen. Der Gehalt an solchen Substanzen in den Blutkörperchen und dem Serum geht nicht nothwendig parallel, ja es scheint eher, als ob vielfach ein Antagonismus zwischen beiden bestände. Pankreasextract löst die Blutkörperchen der untersuchten Thiere rasch, aber nur langsam diejenigen, welche durch ein agglutinirendes Normalserum oder durch die Iso- bzw. Autoagglutinine der Erythrocytenextracte agglutinirt sind. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 413.) ω

Ueber Bakteriohämolysine und Antihämolysine. 3. Mittheilung.

Von R. Kraus und St. Ludwig.

Durch die Hämolysine von Bakterien (es wurden ein wenig virulenter Staphylococcus aureus und ein nicht pathogener Vibrio benutzt) wird auch im lebenden Organismus ein Zerfall von Blutkörperchen hervorgerufen, und es treten die Erscheinungen der secundären Anämie auf. Isoagglutinine und Isolysine waren im Blute der so behandelten Thiere ebenso wenig nachweisbar wie nach Behandlung mit kleinen Mengen Blutkörperchen derselben Thierart. Bluterfall im klinischen Sinne giebt also zur Bildung solcher Substanzen keinen Anlass. Durch Antihämolysin konnte die blutschädigende Wirkung des Lysins im Organismus ebenso wie in vitro aufgehoben werden. (Wiener klin. Wochenschr. 1902. 15, 382.) ω

Ueber refractometrische Blutuntersuchungen.

Von Alexander Strubell.

Die Untersuchung des Blutes mittels des Refractometers hat sich zwar nicht, wie Verf. ursprünglich glaubte, als Ersatz für die Gefrierpunktsbestimmung zur Ermittlung des osmotischen Druckes verwerthen lassen, giebt aber ein sehr werthvolles Mittel zur Bestimmung des Eiweissgehaltes. Im Pferdeblutserum haben die Salze des Serums insgesamt einen Werth von nur ungefähr 3 Theilen der Pulfrich'schen Scala, während jedem Proc. Eiweiss 4,2 Theile entsprechen. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 616.) ω

Eine neue Reaction

im Harn von Diabetikern, welche Acetessigsäure ausscheiden.

Von E. Riegler.

Verf. beobachtete mehrfach, dass solche Harn, mit etwas concentrirter Schwefelsäure angesäuert, dann mit Jodsäurelösung versetzt, sich rosa färben und an Chloroform keine Farbe abgeben. Dem Grunde dieser Erscheinung soll noch nachgeforscht werden. Die Reaction verschwindet beim Abdampfen des Harnes, lässt sich aber, wenn derselbe destillirt wird, auch im Destillate nicht nachweisen. (Wiener med. Bl. 1902. 25, 227.) ω

Bericht der Königlich preussischen Commission zur Erforschung der Maul- und Klauenseuche (Geh. Rath Loeffler und Stabsarzt Uhlenhuth) über das Baccelli'sche Heilverfahren.

Das Verfahren beruht auf der Anwendung von Quecksilberchlorid in Form intravenöser Injections. Die Beobachtungen beschränken sich auf die in Norddeutschland vorkommende, nicht tödtlich verlaufende Form der Krankheit. Bei dieser wurde durch das Verfahren weder eine Verkürzung der Fieberzeit, noch eine günstige Beeinflussung der localen Krankheitserscheinungen erzielt. Auch prophylaktisch ist dasselbe unwirksam. Andererseits traten aber die bisher allgemein angenommenen schädlichen Wirkungen des Sublimates schon bei verhältnissmässig kleinen Mengen recht bedenklich in Erscheinung. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 245.) ω

Ueber die endovenösen Injectionen von Aetzsublimat.

Von A. Serafini.

Die von Baccelli angenommene allgemeine Heilwirkung gegen Infektionskrankheiten kommt dem Mittel in der genannten Form nicht zu. Weder bei hämatischem Milzbrand noch bei Hühnercholera konnten durch nicht letale Mengen Erfolge erzielt werden. Das Sublimat zeigte dabei (was übrigens nicht verwunderlich) nicht einmal die ihm in vitro zukommende Desinfektionskraft. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 649.) ω

Die Fermentwirkung im menschlichen Organismus. Von C. Schork. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 273.)

Ein Fall von spontaner Lävulosurie. Von Heinrich Rosin und Ludwig Laband. (Centralbl. med. Wissensch. 1902. 40, 193.)

Ueber die diuretische Wirksamkeit dem Blute isotonischer Salzlösungen. Von B. Haake und K. Spiro. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 149.)

Ueber die Milchgerinnung durch Lab. Von Ernst Fuld. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 169.)

Ueber die Anwendung von Kaliumnitrat und -nitrit bei chronischer Steigerung der Arterienspannung. Von Lauder Brunton. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 280.)

Versuche über Typhusagglutinine und -präcipitine. Von Oskar Bail. (Arch. Hyg. 1902. 42, 307.)

Immunisirung gegen Milzbrand mit Pyocyanase und Combinationen derselben. Von Karl Vaerst. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 348.)

Zur Anstellung der Widal'schen Reaction. Von F. Proescher. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 400.)

Beitrag zur Verbreitung der proteolytischen Enzyme im Thierreiche. Von A. Fermi und R. Repetto. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 403.)

Die Complementablenkung bei baktericiden Reagensglasversuchen und ihre Ursache. Von A. Lipstein. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 460.)

Ammoniakausscheidung im menschlichen Harn. Von W. Camerer jun. (Ztschr. Biologie. 1902. 43, 13.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Bedeutung des Chinins für die Wundbehandlung.

Von Hugo Marx.

Salzsaures Chinin ist ein vorzügliches Antisepticum. 0,1—0,2-proc. Lösungen verhindern das Wachstum von *Bacillus pyocyaneus*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus anthracis* und *Bac. mesentericus*, sowie das Auskeimen der Sporen bei letzteren. Abgetödtet wurden die Wuchsformen der nicht sporenbildenden Arten durch eine 1—1,5-proc. Lösung in 50—60 Min., die Milzbrand- und *Mesentericus*-Sporen durch 1,5—2-proc. Lösung in 24 Std. Mikroskopisch äussert sich die Chininwirkung ausser der schon bekannten Aufhebung aller activen Bewegungserscheinungen vor Allem im Eintreten der Agglutination, bereits in 0,3—0,6-proc. Lösung. Diese Agglutinationswirkung besitzt Chininsalz auch gegenüber Erythrocyten, und dadurch wird es zu einem vorzüglichem Blutstillungsmittel. Verf. empfiehlt daher Tampons, mit 1-proc. Chininlösung getränkt, als antiseptisches und styptisches Hilfsmittel bei Operationen. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 660.) *sp*

Ueber Buttersäuregärung.

Von R. Grassberger und A. Schattenfroh.

In ausführlicher Weise behandelt Grassberger die Morphologie, Schattenfroh das biologische Verhalten und die Verbreitung des sehr wandlungsfähigen „beweglichen“ Buttersäurebacillus. Sie gelangen zu dem Ergebniss, dass die Trennung dieses Bacillus von dem „unbeweglichen“ trotz mancher Aehnlichkeiten durchaus gerechtfertigt ist. Derselbe ist ganz allgemein in Erde, Wasser, verschiedenen Käsesorten, nur ausnahmsweise in Marktmilch aufgefunden worden. (Arch. Hyg. 1902. 42, 219.) *sp*

Der Einfluss niederster, mit flüssiger Luft erhaltener Temperaturen auf die Virulenz der pathogenen Keime.

Von C. M. Belli.

Es zeigte sich, dass weder die starke Abkühlung an sich, noch die directe Einwirkung der verdampfenden Luft, auch bei sporenfreien Bakterien (es wurden sporenfreier Milzbrand und Hühnercholera benutzt), innerhalb 15 Std. die Entwicklungsfähigkeit und Virulenz beeinträchtigt. Es wurde lediglich ein Entwicklungsstillstand und eine Verminderung der Keimzahl hervorgerufen. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 355.) *sp*

Ueber die Identität der Ozaena- und der Rhinosklerombacillen mit Friedlaender'schen Bacillen. Von F. Klemperer und M. Scheier. (Ztschr. klin. Med. 1902. 45, 132.)

Ein neuer, der Gruppe des *B. coli commune* verwandter, für Mäuse und Meerschweinchen pathogener Mikroorganismus (*Bacillus caseolyticus*). Von Felix Lochmann. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 385.)

Säure- und Alkoholfestigkeit der Streptothrix farcinica und die Beziehungen der Streptothricheen zu den säurefesten Pilzen. Von Carl Feistmantel. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 433.)

Ueber eine specielle Methode zur Auffindung des Typhusbacillus im Blute. Von Aldo Castellani. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 477.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Künstlicher Cuprit und Dolerophanit von Ätvidaberg.

Von J. E. Strandmark.

Einige Bruchstücke aus dem Quarzherd eines Flammofens für Kupferschmelzung aus der Hütte zu Ätvidaberg in Schweden zeigten sich mit einer Kruste von Cupritkrystallen bedeckt. Andere Stücke enthielten ein wasserfreies basisches Kupfersulfat mit 65,95 Proc. CuO, 34,43 Proc. SO₃, was der Formel 2CuO.SO₃ entspricht. Dieses verhältnissmässig seltene Mineral ist bis jetzt nur vom Vesuv bekannt, wo es sich bei der Eruption im Jahre 1868 als ein pneumatolytisches Product bildete und von A. Scacchi als Dolerophanit beschrieben ist. Die Krystalle von Ätvidaberg sind nur 2—3 mm lang, von dunkelgrüner Farbe, gehören dem monoklinischen Systeme an und haben eine ausgesprochen epidotische Ausbildung. (Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandl. 1902. 24, 80.) *sn*

Platin und die mit ihnen vorkommenden Metalle.

Von James F. Kemp.

Das ganze Platin des Handels wird aus Platinsanden durch nasse Aufbereitung gewonnen. Das Platin kommt zwar gediegen vor, der reichste Platinklumpen enthielt aber nur 86,50 Proc. Pt, andere 85,70 Proc. und weniger. In dem Maasse, wie der Platingehalt abnimmt, nimmt Eisen zu, bei 68,8 Proc. Platin wurde das Maximum des Eisens mit 19,5 Proc. gefunden, andererseits wird der Eisengehalt ganz unbedeutend, wenn der Gehalt an Platin (Iridium) bis 80 Proc. steigt. Fast immer sind Iridium, Rhodium und Palladium vorhanden. Aber

auch wenn der Platingehalt unter 60 Proc. fällt, erreicht Iridium kaum 5 Proc., Rhodium 4 Proc., und Palladium bleibt unter 2 Proc. Platinklumpen enthalten ausserdem noch oft Osmium, Ruthenium, Kupfer und Gold. Noch seltener hängen dem Platin Stückchen von Olivin oder den selteneren Silicaten Biotit und Pyroxen an. Platin kommt ferner noch vor im Platiniridium, Osmiridium, Palladium, im Sperrylit (PtAs₂) und im Laurit (RuS₂). Von technischer Wichtigkeit sind davon nur Osmiridium und der Sperrylit. Letzteres Mineral findet sich mit den Nickel-Kupfererzen von Sudbury (Ontario) und in der Rambler-Kupfergrube (Wyoming). Platin wird nur in basischem, vulcanischem Gestein, welches reichlich Olivin der Chrysolith enthält, angetroffen. Der gewöhnlichste Begleiter des Platins ist Chromeisenstein. Verf. bespricht dann die einzelnen Vorkommen, über welche Angaben vorhanden sind, darunter Vorkommen in Peridotit, Serpentin, Granit, Hornblende-Gneiss etc., in Goldadern zusammen mit Goldferzen, und besonders ausführlich das Auftreten zusammen mit Kupfererzen. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 512.) *u*

Die Diamanten führenden Ablagerungen im Südosten von Holländisch-Borneo.

Von M. Gascuel.

Im Südosten von Borneo war in der Gegend von Martapoera, unweit der Einmündung des gleichnamigen Flusses in den Barito, schon Jahrhunderte lang das Vorkommen von Diamanten bekannt. Hier bestand früher ein lebhafter Diamanthandel, der jetzt ganz verschwunden ist. Die Diamanten lieferten die Quellflüsse des Martapoera. Die diamantführenden Ablagerungen flankiren im Osten Hügel, die aus kohleführenden, eocänen Schichten bestehen, sie tauchen im Westen in die grossen Sümpfe hinab. Die Lagerstätte der Diamanten bildet eine Geröllschicht; diese liegt in den höheren Theilen nahe an der Oberfläche, sie ist in der Nähe der Sümpfe von einer 20 m mächtigen Schicht überdeckt. Die Deckschicht besteht oben aus gelb-rother thonig-mergeliger Erde, darunter liegen Thone, die in Sand übergehen, der immer gröber wird, schliesslich kommt die diamantführende Schotterdecke aus Gerölle von Quarz, Quarzit, Porphy, Granulit, Kalk- und Feuersteinknollen. Eocäne Thonschiefer bilden das Grundgebirge. Die jetzige Lagerstätte der Diamanten ist alluvialen Alters, das Muttergestein ist noch nicht aufgefunden worden. Die Diamanten sind stets krystallisirt und wenig abgerollt, durchsichtig, häufig gelb bis roth, bläulich, selten schwärzlich. Der grösste um 1850 gefundene wog 77 Karat. Als Begleiter des Diamanten treten auf Gold: Platin, Korund, Rutil, Magnetit, Titaneisen und Chromeisen. Die Gewinnung wurde von Malaien in primitivster Weise betrieben. Ein anderes Diamantvorkommen liegt am Flusse Koesan, gegenüber der Insel Pulo Traut, der Betrieb ruht auch hier. (Glückauf 1902. 38, 335.) *u*

Natürliches Vorkommen von Goldtellurid. Von Victor Lenher. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 354.)

Kohle in Nebraska. Von A. W. Clapp. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 481.)

Die versprengten Bleierze von Südost-Missouri. Von Frank L. Nason. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 479.)

Zusammensetzung des Turmalins. Von George F. Kunz. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 482.)

12. Technologie.

Glasurfehler beim Brennen von Steinzeugrohren.

Der Umstand, dass salzglasirte Thonrohre, während die Glasur im periodischen Ofen den gewünschten Glanz zeigt, beim Brennen im Kammerofen, trotzdem eine nach Beendigung des Brandes gezogene Probe eine glänzende Glasuroberfläche hatte, nach der Abkühlung glanzlos aus dem Ofen kommen, ist darauf zurückzuführen, dass in Folge des continuirlich durch den Kammerofen streichenden Zuges die Luft während der Abkühlung schnell erneuert wird. Während im periodischen Ofen das Kühlen in einer alkalireichen Atmosphäre geschieht, findet dieser Vorgang im continuirlichen Ofen in einer alkalifreien Atmosphäre statt; in Folge dessen wird die dünne Glasurschicht von dem noch ziemlich porösen Scherben der Thonrohre aufgesaugt. Ausserdem verflüchtigt sich auch ein Theil des Alkalis aus der Glasur während der Rothgluth beim Abkühlen, und da die Salzglasur nur so viel Alkali enthielt, als zur Bildung des Glanzes erforderlich war, so entsteht eine alkaliarme glanzlose Oberfläche auf dem Thonrohre. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 234.) *r*

Ueber das Wesen der Krystallglasuren.

Von E. K. Bris.

Das Wesen der Krystallbildung wird von manchen Keramikern darauf zurückgeführt, dass sich während des Brandes aus gesättigten alkalischen Zinkgläsern unter gewissen Umständen Willemitkrystalle (2ZnO, SiO₂) ausscheiden, diese Erscheinung daher in gewisser Beziehung als eine Art von Entglasung anzusprechen wäre, während andererseits die Ursache der Krystallbildung der in den meisten derartigen Glasuren vorhandenen Titansäure zugeschrieben wird. Aus einer Reihe von Versuchen, die Verf. mit zinkhaltigen titansäurefreien und titansäurehaltigen Glasuren

vornahm, ist zu entnehmen, dass die zinkhaltigen titansäurefreien Glasuren nur schwer Krystallausscheidungen und diese nur in dickeren Lagen zeigen; fügt man diesen Glasuren jedoch 10 Proc. Rutil hinzu, oder ersetzt man einen Theil der Kieselsäure durch gleichwerthige Mengen an Titansäure, so gewinnen die Krystalle sofort an Grösse und erreichen bisweilen den Umfang eines Zehnmarkstückes. Die Bildung der Krystalle wird ferner begünstigt durch die Anwendung eines hart gebrannten (Biscuit-) Scherbens, auch durch eine lang anhaltende gleichmässige Temperatur gegen Ende des Brandes, schliesslich durch ein sehr langsames Abkühlen des Brenngutes. (Sprechsaal 1902. 35, 133.) τ

Ein einfaches Verfahren zur Caramelisirung von Bierwürzen während des Maischprocesses.

Von E. Prior.

Erhitzt man Würze unter Hochdruck von 3—3 $\frac{1}{2}$ at in geschlossenen Gefässen, so caramelisiren sich die Kohlenhydrate, so dass man tiefbraune Würzen erhält. Bei diesem hohen Druck wird jedoch auch Zucker zerstört und der Geschmack der Würze nachtheilig beeinflusst. Trotzdem ist das Princip dieses Verfahrens Gegenstand mehrerer Patente geworden, um direct tiefbraune Würzen im Brauereibetriebe zu bekommen, oder zur Herstellung von Farbeextracten. All diese Verfahren sind mehr oder weniger complicirt und damit auch recht kostspielig. Verf. beschreibt ein Verfahren, bei welchem sich die Caramelisirung der Bierwürze durch Wasserdämpfe von grosser Spannung erreichen lässt, und das, ohne besondere Kosten zu verursachen, im Brauereibetriebe selbst ausführbar ist. Zur Herstellung dunkler Biere nach diesem Verfahren bringt man nach beendigtem Maischprocess die Stammwürze oder auch nur einen Theil derselben — je nachdem man Farbebier, sehr dunkle oder weniger dunkle Biere bereiten will — während des Abläuterns in ein eisernes, dampfdicht schliessendes cylindrisches Gefäss, das mit einem einfachen Rührwerk und natürlich auch mit Manometer, Einfluss- und Abflussöffnung versehen ist und durch eine directe Dampfleitung mit dem Dampfkessel in Verbindung steht. Nachdem der Apparat geschlossen und das durch die Maschine betriebene Rührwerk in Bewegung gesetzt ist, wird gespannter Dampf von oben zugeführt und die Würze während 2 Std. unter einem Dampfüberdruck von 2 $\frac{1}{2}$ at gehalten, was vollständig genügt, um eine tiefbraune bzw. schwarze Färbung der Würze zu erzielen. Die Einleitung von Luft oder ozonisirter Luft ist ganz unnöthig. Nach vollendeter Caramelisirung bringt man die caramelisirte Würze zu dem bereits im Hopfenkessel befindlichen, mit Hopfen versetzten, kochenden nicht caramelisirten Würzeantheil und Nachgüssen und verfährt im Uebrigen wie gewöhnlich. (Bayer. Brauerjourn. 1902. 12, 109.) ρ

Filtration des Grünsirupes.

Von Andrlík.

Verf. weist nach, dass diese Filtration nützlich und praktisch bewährt ist und sehr viele Kalk- und Eisenverbindungen organischer Säuren, Kieselsäure und Silicate, Oxalsäure, Fette etc. ausscheidet; als Filter sind die von Eger oder Mares zu empfehlen. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1093.) λ

Die Färbung von Zuckerkrystallen.

Von Josse.

Verf. weist darauf hin, dass die Färbung, die oft die ganze Masse der Rohzucker-Krystalle durchdringt, von mitkrystallisirenden Salzen verursacht wird, namentlich von Kaliumsulfat oder Chloralkalium. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1101.) λ

Ueber Saftfänger. Von Greiner. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 652.)

Wirkungen der schwefligen Säure. Von Kowalsky. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 653.)

Zucker-Industrie in Mexico. Von Stephan. (Journ. fabr. sucre 1902. 43, 16.)

Verdampfung der Schlempe im Dreikörper. Von Barbet. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1064.)

Pressen des Zuckerrohres. Von Prinsen Geerligs. (Bull. Ass. Chim. 1902. 19, 1115.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Fröding's magnetischer Erzscheider.

Auf dem Anreicherungswerk zu Herräng hat der Fröding'sche Erzscheider mehrere Monate neben Monarch-Separatoren in Betrieb gestanden und hat seine praktische Verwendbarkeit bewiesen. Dieser Erzscheider gleicht äusserlich einem kleinen Rundherde, er besteht aus einem rotirenden Tisch, d. h. einer kreisförmigen Scheibe, welche über einem System von Elektromagneten um eine verticale Achse rotirt. Der Apparat ruht auf einem Gusseisengestell. Durch eine Anzahl radial gestellter Spritzröhren findet während der Separation eine reichliche Wasserbespülung statt. Der rotirende Messingtisch hat von der Mitte nach der Peripherie eine Neigung von ca. 300 mm auf 1000 mm. 12 Elektromagnete sind radial mit abwechselnder Polarität fest angebracht, jedoch so, dass sie nur $\frac{1}{2}$ der Tischfläche einnehmen; sie sind ausserdem an den Kanten

gut abgefasst, so dass das magnetische Feld an den Kanten stark concentrirt wird. Unter der Kante befindet sich eine ringförmige Rinne, die durch eine Querwand in 2 Theile geschieden und mit 2 Abläufen versehen ist, der eine für das Concentrat, der andere für den Abfall. Durch ein Rohr wird das zermahlene und mit Wasser geschlämmte Erz dem Centrum des Tisches zugeführt. Das Spülwasser schwemmt die nicht magnetischen Theile sofort über den Tisch in die Abfallrinne. Das magnetische Korn wird auf der Scheibe festgehalten. Durch die wechselnde Polarität wird bewirkt, dass das Korn auf dem Raume zwischen den 2 Magneten umgedreht wird, wobei noch anhaftendes taubes Material durch den Wasserstrahl weggeführt wird. Auf der Scheibe bleibt zuletzt nur magnetisches Korn; kommt nun das Material auf der Scheibe an die Stelle, wo sich keine Magneten befinden, so wird auch das Concentrat in die für dasselbe bestimmte Rinne abgespült. Der Tisch hat einen Durchmesser von 1,45 m, macht 10 Umdrehungen und braucht 150 l Wasser pro 1 Min. Zum Betriebe sind nöthig $\frac{1}{2}$ P.S. und für die Magnete 100 V. und 8 A. Die Leistungsfähigkeit beträgt 2 t pro 1 Std. Aus Erz mit 25 Proc. Eisen wurde erhalten ein Concentrat mit 62—64 Proc. Eisen und Abfall mit 8 Proc. Eisen, letzteres fast alles in der Form unmagnetischer Silicate. (Glückauf 1902. 38, 330.) u

Entfernung des Schwefels aus dem Koks und Roheisen im Cupolofen.

Von P. Reusch.

Die Versuche betreffen die Frage der Verschlackung des Schwefels im Cupolofen bei Zusatz von Manganerzen; sie zeigen, dass es möglich ist, nicht nur den Schwefelgehalt des Koks im Cupolofen vollständig zu verschlacken, sondern auch den im Roheisen enthaltenen Schwefel während des Schmelzprocesses theilweise unschädlich zu machen, d. h. aus dem Roheisen zu entfernen. Für jeden Versuch wurden 300 kg Roheisen mit 280 kg Füllkoks und 40 g weiterem Koks pro Satz in Partien gegichtet, bei jeder Schmelzung wurde 3 Mal abgestochen und aus der Mitte des Abstiches die Proben genommen. Das Roheisen enthielt 0,006 Proc. Schwefel, der Koks 0,81 Proc., der als Zuschlag verwendete manganhaltige Thonschiefer 0,36 Proc. Schwefel. Ein Schmelzversuch ohne Zuschläge ergab Eisen mit 0,05, 0,04, 0,056 Proc. S; mit 2 Proc. Kalkzuschlag Eisen mit 0,066, 0,074, 0,080 Proc. S; mit 4 Proc. Kalkzuschlag 0,06, 0,038, 0,045 Proc. S; mit 1 Proc. Manganerz und 2 Proc. Kalk 0,007, 0,004, 0,006 Proc. S; mit 2 Proc. Manganerz und 4 Proc. Kalk und ebenso bei 3 Proc. Mangan und 6 Proc. Kalk nur noch Spuren von Schwefel. Ein weiterer Versuch, besonders schwefelreichen Koks verwendbar zu machen, besteht darin, der Kohle vor dem Verkoken eine Menge Manganerz beizumischen. Das damit im Cupolofen umgeschmolzene Eisen nahm keinen Schwefel auf, trotzdem der Koks ca. 2 Proc. Schwefel enthielt. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 415.) u

Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenproducten.

Von H. von Jüptner.

Die vorliegende Arbeit des Verf. soll die Anwendbarkeit der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf technische Prozesse zeigen. Zunächst wird das Auftreten des Schwefels in Schlacken und Metallen besprochen und gezeigt, dass derselbe immer in Form des Monosulfides vorhanden ist. Die Schlacken vermögen im geschmolzenen Zustande Sulfide zu lösen, die Löslichkeit ist aber bei den bei Hüttenprocessen vorkommenden Temperaturen eine kleine. Die Aufnahmefähigkeit der Schlacken für Sulfide steigt mit der Temperatur, mit der Basicität der Schlacken und mit ihrem Gehalte an CaO und MnO. Verf. zeigt, wie man Klarheit in die Verhältnisse bringen kann, wenn man den Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenproducten unter dem Gesichtspunkte des Gleichgewichtes einer Schwefel- bzw. Monosulfidlösung in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, nämlich Schlacke und Metall, betrachtet. Es wird der Begriff des Theilungscoefficienten erläutert und dann gezeigt, dass im vorliegenden Falle der Procentgehalt an Schwefel in Schlacke und Metall direct in Betracht gezogen und das Verhältniss der Gehalte in beiden Producten als Theilungscoefficient bezeichnet werden kann. Verf. bespricht die Verhältnisse bei Roheisen und Hochofenschlacke und zeigt, dass die absolut vollständige Entfernung des Schwefels aus dem Roheisen nicht möglich ist. Annähernd lässt sich die Entfernung durch passende Wahl der Schlacken und namentlich der Roheisenzusammensetzung erreichen. Die Schlacke nimmt um so mehr Schwefel auf, je basischer sie ist, und je mehr BaO + CaO + MnO sie enthält, die Aufnahmefähigkeit des Roheisens wird um so kleiner, je mehr Kohlenstoff und Mangan dasselbe enthält. Die Betrachtungen am Metall und der Schlacke beim Martinprocess ergeben dieselben Schlussfolgerungen, nur kommt hier die Regelmässigkeit weniger zum Ausdruck. Anders ist es beim Thomasprocess, hier ist der Phosphorgehalt des Metalles von überwiegend grossem Einflusse, nach ihm der Kohlenstoffgehalt. Hohem Phosphorgehalte des Metalles entsprechen niedere Werthe des Theilungscoefficienten und umgekehrt. Die Betrachtung der Vertheilung des Schwefels zwischen Schlacken und Steinen zeigt dieselben Verhältnisse wie Schlacke und Eisen, aber in kleinerem Maasse. Beim Thomasprocess wirkt also einer weitgehenden Entschwefelung der Phosphorgehalt entgegen. Für die Erzeugung eines kohlenstoff- und mangan-

armen Eisens mit niederem Schwefelgehalte bleiben nur zwei Wege: schwefelarme Beschickung oder wiederholte Entfernung der alten und Bildung neuer Schlacke. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 387, 432.) "

Steinschmelzen auf Celebes.

Von S. J. Truscott.

Auf der Soemalata-Grube auf Celebes werden Erze, die aus lauter Sulfiden bestehen, auf Stein verschmolzen. Das reine Erz enthält 30 Proc. Schwefel, 50 Proc. Eisen, 1 Proc. Kupfer, 3 Proc. Zink, 2 Proc. Blei, 4 Proc. Arsen und Antimon, 5 Proc. Kalk und Thonerde, 5 Proc. Kieselsäure; ausserdem 45 g Gold und 120 g Silber pro 1 t. Nach sehr einfacher Aufbereitung wird das Erz verschmolzen. Die Charge besteht aus 2600 Pfd. Erz, 800 Korallen, 200 Holz oder 70 Koks. Unter Verwendung erhitzten Windes erzielt man eine Concentration von 4 Kupfererz auf 1 Stein; das Product ist ein Eisenstein mit 1—2 Proc. Kupfer, welcher jetzt nach Europa verkauft wird, in Zukunft aber an Ort und Stelle noch weiter concentrirt werden soll. Die Schlacke ist flüssig und rein. Bemerkenswerth ist noch, dass die Schmelzung manchmal ganz mit Holz ausgeführt wird, und zwar benutzt man Baumzweige, die noch grün sind. Der Satz beträgt $5\frac{1}{2}$ Proc. Holz oder an dessen Stelle 1,7 Proc. Koks. Holz ist besser, weil die Aeste besser den Druck aushalten. Die Korallen kommen von der Küste; die Kosten des Steinschmelzens betragen nur M 3—4 pro 1 t. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 522.) "

Automatisches Verfahren zur Probenahme. Von P. J. Greenwood. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 514.)

Palmerton-Anlage der New Jersey Zinc Company. Von George Stone. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 480.)

Die Schaltung der Sprengschüsse bei elektrischer Zündung. Von Heise. (Glückauf 1902. 38, 325.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Das Hargreaves-Bird-Verfahren für die elektrolytische Erzeugung von Soda und Chlorkalk.

Von Edward Walker.

Der Hargreaves-Bird-Process wurde zuerst in Farnworth bei Widnes versuchsweise ausgeführt, jetzt steht eine der Electrolytic Alkali Company gehörige Anlage von 56 Zellen in Middlewich, Cheshire, ein Jahr lang in Betrieb, die eben um weitere 56 Zellen vergrössert wird. Verf. giebt als innere Grösse der Zellen an $1,5 \times 3 \times 0,3$ m, die Kathoden bestehen aus Kupferdrahtgeflecht, die Anoden aus Kohle. Ueber die Substanz der die Kathode umschliessenden 0,6 cm starken Diaphragmen ist nichts Genaueres bekannt, als dass sie aus Silicaten, Asbest etc. bestehen sollen. Es wird continuirlich Lauge durch die Anodenkammer gepumpt, um eine constante Zusammensetzung der Badlösung zu erreichen. Zur Herstellung von Soda wird die entstehende Aetznatronlauge mit einem Dampfstrahl und Kohlensäure zusammengebracht. Das Chlor wird in Chlorkalkkammern geleitet. Bei einem Stromaufwande von 2300—2500 A. und 3,7—3,9 V. wird die Leistung einer Zelle in 24 Std. zu 578 (engl.) Pfd. Krystalsoda und 395 Pfd. 37-proc. Chlorkalk angegeben. Die Zellen sollen mit fast theoretischen Ausbeuten arbeiten. Eine Zelle soll einen ununterbrochenen Betrieb von 100 Tagen gestatten. Verf. giebt eine Reihe Abbildungen der Anlage. Die 56 Zellen sind in 4 Reihen zu je 14 Stück geschaltet. Jede Zelle ist für sich ausschaltbar. Die Sodalösung von je 14 Zellen sammelt sich am Ende jeder Reihe in einem Reservoir und wird dann im Vacuum verdampft, geht in Kühlpannen, aus denen die Krystalle ausgebrochen, geschleudert und verpackt werden. Das Chlor wird in die hochstehenden Chlorkalkkammern geführt, aus denen die Entleerung des fertigen Productes in unterstehende Fässer leicht zu bewerkstelligen ist. Die wöchentliche Production beträgt jetzt 70—80 t Krystalsoda und 50—55 t Chlorkalk. Die Soda soll 99 Proc. rein sein. Die zur Erzeugung der Soda nöthige Kohlensäure wird durch Brennen von Kalk erhalten; der gebrannte Kalk wird wieder zur Chlorkalkherstellung verbraucht. Die Gewinnung der Kohlensäure aus Rauchgasen ist noch nicht durchgeführt. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 471.) "

Der von Acker angewandte elektrolytische Alkali-Process.

Von C. P. Townsend.

Verf. schildert die geschichtliche Entwicklung der Alkaligewinnung auf elektrolytischem Wege. Acker wendet einen geschmolzenen Elektrolyten mit einer aus geschmolzenem Blei bestehenden Kathode an, ein Verfahren, das nach des Verf. Angabe zuerst Rogers im Laboratorium experimentell geprüft hat. Die Schwierigkeit, dass das Natrium nicht durch das Blei diffundirte, hob zuerst Hulin; Acker aber vereinfachte die von Hulin erhaltene Lösung, indem er einen Strom von Wasserdampf durch die geschmolzene Legirung von Blei und Natrium schickte, welcher das letztere oxydirte und zugleich seine Diffusion in hohem Grade unterstützte. Der übrige Theil der Arbeit ist der Beschreibung der am Niagara-fall betriebenen Werke und der dort aufgestellten Apparate gewidmet. (Electr. World and Engin. 1902. 39, 585.) d

Die Osmiumlampe.

Nach den Mittheilungen der Deutschen Gasglühlicht-Gesellschaft sollten die Osmiumlampen erst auf den Markt kommen, wenn genügend grosser Vorrath davon vorhanden wäre. Die Lampen sollten auf Spannungen von 25 V. eingerichtet werden. Seitdem aber die Electricitätscentralen verschiedener grosser Städte dazu übergegangen sind, ihre Netzspannungen von 110 auf 120 V. zu bringen, erwies es sich als wünschenswerth, Lampen für höhere Spannungen zu fabriciren, deren Herstellung einstweilen noch Schwierigkeiten macht. (Oesterr. Ztschr. Elektrotechnik 1902. 20, 199.) d

Die Electrolytic Alkali Company in Middlewich. Von H. Borns. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 213.)

16. Photochemie. Photographie.

Ein Hilfsmittel zur Spectroskopie.

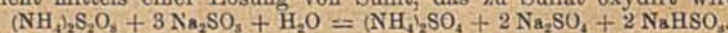
Von Albert Hofmann.

Verf. beschreibt eine ganz einfache, leicht aus den in jedem Laboratorium zur Verfügung stehenden Gegenständen herstellbare Construction, welche gestattet, drei Filtermedien neben einander in einem gewöhnlichen kleinen Vogel'schen oder ähnlichen Spectralapparate à vision directe zu vergleichen, und die für die meisten Fälle die Beschaffung des theuren, aber vollkommenen Quincke-Zeiss'schen Instrumentes erübrigt. Sie besteht aus einem System von kleinen, auf schräg zugeschnittenen Korken fest geklebten Spiegeln, welche die aus drei neben einander liegenden Oeffnungen einfallenden, durch die zu prüfenden Filtermedien hindurchgehenden Lichtstrahlen gemeinsam in den Spalt des Spectralapparates werfen. (Phot. Centralbl. 1902. 8.) f

Die photographischen Anwendungen der Persulfate.

Von Hugh Marshall.

Einleitend bemerkt Verf., dass er die Persulfate nicht für photographische Zwecke verwendet habe, obwohl er der erste gewesen sei, der sie darstellte, und die meisten Reactionen, auf denen ihre Anwendung beruht, eingehend studirt habe. Er bespricht dann die Darstellungsweise der Persulfate, die gegenwärtig noch ebenso wie zur Zeit ihrer Einführung mittels Elektrolyse einer concentrirten Lösung eines sauren Sulfates erfolgt, ferner ihre Wirkung als Oxydationsmittel, ihre Eigenschaft, die Metalle aus ihren Verbindungen zu entfernen, und den grossen Einfluss, den kleine Mengen von Silber auf die Zersetzung von Persulfaten ausüben. Schliesslich wendet sich Verf. den photographischen Anwendungen der Persulfate zu. Zuerst wendete man das Kaliumpersulfat unter dem Namen „Anthion“ zur Eliminirung des Natriumthiosulfates aus den fixirten photographischen Schichten an. Diese Anwendung beruht jedoch auf einer ganz falschen Auffassung der Wirkung der Persulfate auf Thiosulfate und ist aus zwei Gründen zu verwerfen: erstens, weil das dabei entstehende Tetrathionat ebenso schädlich ist wie das ursprüngliche Thiosulfat, zweitens weil das Persulfat das Silberbild selbst angreift. Viel richtiger und praktisch nützlicher war die Anwendung des Ammoniumpersulfates als Abschwächer für zu contrastreiche Negative. Das Persulfat wirkt in solchen Fällen einfach als silberlösendes Mittel, und es bildet sich dabei Silbersulfat nach der Gleichung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{Ag} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$. Die eigenthümliche Erscheinung, dass die Persulfatlösung auf dicke Stellen des Negatives stärker abschwächend wirkt als auf die transparenteren Stellen, erklärt Verf. folgendermaassen: Die Anwesenheit einer löslichen Silberverbindung in einer Persulfatlösung wirkt, wie schon gezeigt wurde, beschleunigend auf die oxydirende Wirkung der letzteren und verursacht, dass die Veränderung anders verläuft, als wenn kein Silber vorhanden wäre. Nun verursacht zwar bei Anwendung der Ammoniumpersulfatlösung als Abschwächer die stärkere Löslichkeit des Silbers an den dichteren Stellen des Negatives eine stärkere Verminderung der hier zur Geltung kommenden Menge von Persulfat, andererseits aber wird an diesen Stellen die Lösung durch die Gegenwart einer grösseren Menge von Silbersulfat innerhalb derselben wirksamer gemacht, und diese Steigerung der Wirkungsgeschwindigkeit dürfte hinreichen, um die von der reichlicheren Beseitigung des Persulfates herrührende schwächende Wirkung auszugleichen bzw. umzukehren. Dass die von der Schicht ursprünglich absorbirte Menge Lösung hinreicht, um den grössten Theil oder die ganze Wirkung hervorzubringen, zeigt die Ausdehnung, bis zu welcher der Process fortschreitet, wenn die Platte nach dem Abschwächen aus der Schale genommen wird, eine Nachwirkung, die es nöthig macht, das Persulfat in der Schicht so bald als möglich nach Erlangung der gewünschten Schwächung zu zerstören. Dies geschieht mittels einer Lösung von Sulfid, das zu Sulfat oxydirt wird:



Die Richtigkeit dieser Erklärung vorausgesetzt, würde eine frisch angesetzte, starke Lösung von Persulfat am besten wirken in Fällen, in denen zu starke Contraste abzuschwächen sind, eine verdünnte Lösung dagegen, die schon eine kleine Menge Silbersalz enthält, dann, wenn eine gleichmässiger und proportionirte Abschwächung der Dichtigkeit erwünscht ist. Nach dem Gesagten ist es begreiflich, dass sich schon gebrauchte Persulfatlösungen nicht lange halten und anders wirken können als frisch angesetzte. (Photography 1902. 14, 273.) f