Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 23. August 1902. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 68.) No. 23. 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).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Das Atomgewicht des Arsens.

Von W. Clarence Ebaugh.

Verf. hat das Atomgewicht des Arsens dadurch bestimmt, dass er Silberarsenat und Bleiarsenat in reinem Zustande darstellte und diese Präparate durch Chlorwasserstoffgas und Bromwasserstoffgas in das Silberchlorid und in das Silberbromid, bezw. in das Bleichlorid und Bleibromid überführte und das Atomgewicht des Arsens daraus berechnete. Bei den Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

	Arsen-Atomgewicht.	Wahrscheinlicher Fehler.
Ag_3AsO_4—AgCl	75,004	± 0,012
Ag_3AsO_4—Ag	74,975	± 0,015
$Pb_3(AsO_4)_2$—$PbCl_2$	75,022	± 0,009
$Pb_3(AsO_4)_2$—$PbBr_2$	75,004	± 0,021
Mittel	75,008	± 0,006

(Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 489.) γ

Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans.

Von Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold.

Nachdem die Verf. eine Reihe von Uranverbindungen studirt hatten, die möglicherweise ein passendes Ausgangsmaterial für die Atomgewichtsbestimmungen geben konnten, kamen sie zu der Ueberzeugung, dass das wasserfreie Uranbromid am besten die nothwendigen Forderungen zu erfüllen im Stande sei. Als Mittelwerth aller Bestimmungen ergab sich für das Atomgewicht des Urans 238,52, aus 6 besonderen Analysen zu 238,53. Die Resultate ihrer Analysen des Uranbromides fassen die Verf. folgendermaassen zusammen: Wenn Sauerstoff = 16,000 und Brom = 79,955 gesetzt wird, so scheint das Atomgewicht des Urans nicht weit entfernt von 238,53 zu liegen. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **31**, 235.) δ

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Lanthans.

Von Harry C. Jones.

Verf. hat das Atomgewicht des Lanthans aus dem Oxyde und dem Sulfate bestimmt. Als Mittel aus 12 Bestimmungen wurde das Atomgewicht zu 138,77 gefunden, wenn Sauerstoff = 16, Schwefel = 32,06 angenommen wird. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **28**, 23.) γ

Ueber das radioactive Wismuth (Polonium).

Von W. Marckwald.

Verf. macht Mittheilungen über einige physikalische Eigenschaften des radioactiven Wismuthes, welches er, wie schon berichtet[1]), durch Elektrolyse einer salzsauren Lösung des radioactiven Wismuthoxychlorides auf einem Wismuthstabe niedergeschlagen hat. Das kräftige Strahlungsvermögen des neuen Metalles wird zunächst dadurch gekennzeichnet, dass ein Wismuthstäbchen, auf dem einige Decimilligramm des Metalles niedergeschlagen sind, ein Elektroskop auf eine Entfernung von 1 dm im Augenblicke entladet. Von demselben Stäbchen wird ein Baryumplatincyanürschirm zu kräftiger Phosphorescenz gebracht und die photographische Platte nach einer Einwirkung von 15 Min. kräftig geschwärzt. Ein durch Reiben mit dem Fuchsschwanze elektrisch geladener Guttaperchastab wird durch blosse Annäherung des Stäbchens entladen, ebenso ein Glasstab, der mit einem amalgamirten Seidenlappen kräftig gerieben worden ist. Die von dem Metalle ausgesandten Strahlen sind, wie dies nach den früher beim radioactiven Wismuth gemachten Beobachtungen zu erwarten war, von den Radiumstrahlen charakteristisch unterschieden durch ihre starke Absorbirbarkeit. Sie gehen schon durch Filtrirpapier kaum hindurch. Ein Baryumplatincyanürschirm, bei welchem das Salz zum Schutze mit einem feinen Lack überzogen ist, wird nicht zum Leuchten gebracht, weil die Strahlen vom Lack zurückgehalten werden. Legt man zwischen eine photographische Platte und das Metall ein Seidenpapierkreuzchen, so erhält man ein scharfes Bild dieses Kreuzchens auf der Platte, während bei einem analog mit Radium angestellten Versuche keine Spur von irgend welcher Behinderung der Strahlen durch das Seidenpapier zu bemerken war. (Nach einges. Separatabdr. aus den Verhandl. d. Deutschen Physikal. Gesellsch. *1902*. **4**, No. 12.) c

[1]) Chem.-Ztg. *1902*. **26**, 637.

Ueber die Bildung colloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen und Wasser. I.

Von E. Krafft.

Die eigenthümlichen Quellungserscheinungen, welche man bei Seifen in Folge von deren colloidalem Charakter unter geeigneten Bedingungen beobachten kann, sind in der chemischen Fachliteratur noch nie näher behandelt werden. Verf. hat daher der Mittheilung einiger neuer, bemerkenswerther Fälle, welche dieses Gebiet der organischen Synthese überweisen, jene älteren Methoden kurz vorausgeschickt, um zu verstehen, warum es statthaft ist, die Seifenlösungen als „colloidale" zu bezeichnen und die Seifenschäume in einen, sonst vielleicht schwer fassbaren Zusammenhang mit dem Probleme der Bildung organisirter Körper zu bringen. Die Auffassung des Verf. ermöglicht es, gewisse Seifen durch richtige Aenderung ihrer Componenten als höchst colloidale, also stark schäumende und membranbildende Präparate zu gewinnen. Nach seiner Auffassung nimmt der colloidale Charakter der Natronseifen wesentlich in Folge des Wachsens der Säuremolekel zu. Das Natriumacetat hat in wässeriger Lösung noch ganz die Eigenschaften eines Krystalloides, das Natriumstearat steht dagegen den Colloiden nahe. Dasselbe ist der Fall für Chlorammonium, Methylaminchlorhydrat und Hexadecylaminchlorhydrat; nur das letztere, dessen Base eine derjenigen der Fettsäuren ähnliche Moleculargrösse hat, verhält sich in wässeriger Lösung den wahren Colloiden oder Membranbildnern gleich, die ersteren zeigen das Verhalten von Krystalloiden. Hier rührt der schrittweise Uebergang von Krystalloiden zu colloidalen Substanzen also augenscheinlich vom Wachsen der basischen Componente her. Ist die Erklärung der colloidalen Lösungen des Verf. die richtige, dann muss man zu hervorragend membranbildenden Präparaten kommen, wenn man in dem gleichfalls colloidalen, aber in passend erwärmtem Wasser leicht löslichen Methylaminpalmitat die Base durch ein höheres Homologon ersetzt, das indessen noch kein ganz unlösliches Präparat mit den höheren Fettsäuren geben darf. Die Auswahl zwischen leicht zugänglichen Aminen ist nicht gross; aus dem nach dem Verfahren des Verf. bequem darstellbaren Oenanthol gewinnt man nach verschiedenen Methoden das käuflich zugängliche Heptylamin. Der Versuch mit demselben entsprach vollkommen der Erwartung: Die Heptylaminseifen der Fettsäuren, namentlich aber der Oelsäuren, sind eminent quellungsfähige Substanzen und bilden bei Berührung mit Wasser „Myelinformen" in ausgezeichneter Weise, zu weiteren Versuchen durch ihre Stabilität wohl geeignet. Zwischen zwei Nicols geben auch diese Quellungskörper Farbenkreuze von grösster Schärfe und Regelmässigkeit. Geht man von der Theorie colloidaler Lösungen des Verf. aus und nimmt demgemäss auch bei der Entstehung organisirter Gebilde, wie es die Myelinformen sind, an, dass das Wasser beim Quellungsprocesse sich zwischen die Fettsäuren- und Heptylaminmolekeln schiebt, ohne ihren Zusammenhang aufzuheben, so wird man weiter noch annehmen müssen, dass eine polare Orientirung der abwechselnd stark positiven und negativen Spaltungsstücke durch den ganzen gequollenen Hohlkörper hindurch stattfinde. Man hat also eine Art von Krystallbildung, etwa ähnlich krystallwasserreichen Salzen, jedoch im flüssigen Zustande, also mit Isolirung der einzelnen Molekeln, aber nicht unter Eintreten von vollkommenen Rotationsbewegungen. Vielmehr findet durch polare Orientirung eine partielle Einschränkung der fortschreitenden Bewegung und Achsendrehung für die einzelnen Molekeln statt. Dieser Umstand verhindert die Diffusion in das umgebende Lösungsmittel und lässt den colloidalen Hohlkörper als Individuum oder organisirtes Gebilde fortbestehen. (Ztschr. physiol. Chem. *1902*. **35**, 364.) ω

Ueber Bildung colloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen und Wasser. II.

Von F. Krafft und R. Funcke.

Da die Quellung und Lösung der Seifen in Wasser wesentlich von der Schmelztemperatur der freien Fettsäuren abhängt, so sind die Seifen der tiefschmelzenden Oelsäuren schon bei niederer Temperatur in Wasser löslich oder mit demselben quellbar. Ganz ebenso verhalten sich die Heptylaminseifen der Oelsäure und ihrer Homologen. Man stellt diese Salze dar, indem man Säure und Base in äquivalenten Mengen abwägt und flüssig mit einander mischt. Bei der Abkühlung erstarren solche

Salze dann in blätterig krystallinischer Form und verflüssigen sich wieder bei einer Temperatur, welche nur wenig vom Schmelzpunkte der freien Oelsäuren abliegt. Oelsaures Natrium löst sich nicht nur ziemlich leicht in Wasser auf, sondern wird auch schon durch die 100-fache Wassermenge merklich in dem Sinne zersetzt, dass dem bei 0° sich ausscheidenden Salze sich bereits saures Oleat beigemengt hat, während etwas Alkali in Lösung verbleibt. Brassidinsaures Heptylamin erleidet dagegen noch keine nachweisbare Zersetzung, wenn man es mit derselben Wassermenge behandelt, die gequollene Substanz bei 0° wieder krystallisiren lässt und das abfiltrirte und getrocknete Präparat analysirt. Im erukasauren Heptylamin, auch im ölsauren Heptylamin, besitzt man sehr geeignete Präparate, um ohne weitere Hülfsmittel mit Wasser bei Zimmertemperatur recht stabile colloidale Hohlkörper beobachten zu können. Bringt man einen kleinen Tropfen flüssiges Heptylaminerukat an ein Deckgläschen, legt auf den Objectträger etwas Wasser und bringt die Oelseife mit dem Wasser zusammen, so sieht man den durchsichtigen Oeltropfen namentlich am Rande Schläuche und Kugeln aussenden, deren Wachsen eine gewisse Zeit fortdauert. Während das geschmolzene Heptylaminsalz auf polarisirtes Licht nicht einwirkt, sieht man sofort an den wasserdurchtränkten Hohlkörpern die schärfsten Farbenkreuze und bei stärkerer Quellung das denkbar prächtigste Farbenspiel. Die höher schmelzenden krystallinischen Aminsalze, wie Heptylaminelaïdat und Heptylaminbrassidat, quellen nicht mit kaltem Wasser, wohl aber mit passend erwärmtem; lässt man dann abkühlen, so wandeln sich die Quellungskörper unter eigenthümlichen Begleiterscheinungen wieder in Krystalle um: ein Versuch, wie er zur Demonstration des nahen Zusammenhanges zwischen krystallinischen und organisirten Gebilden kaum einfacher auszuführen ist. Das Krystallisiren erforderte bei den vorliegenden Präparaten, von seinem Beginne bis zu seiner Vollendung, stets eine Abkühlung um einige Grade; bei geeigneten Temperaturen sieht man daher Hohlkörper und Krystalle neben einander. Besonders schön lässt sich diese Erscheinung an einem anfangs mit Wasser erwärmten, dann sich auf Zimmertemperatur abkühlenden Präparate von elaïdinsaurem Heptylamin wahrnehmen; ebenso ist dies der Fall bei brassidinsaurem Heptylamin, das indessen in nicht zu warmen Räumen bald aus dem colloidalen, gequollenen Zustande wieder vollständig in den krystallinischen übergegangen ist. Es liegt hier also ein reciproker Umwandlungsprocess von Krystallen und organisirten Gebilden vor, der sich beliebig oft wiederholen lässt und deutlich zeigt, dass es sich bei der Entstehung der sogenannten Myelinformen wesentlich um einen Quellungsvorgang handelt. Zum Schlusse haben die Verf. die Erscheinungen, welche an den genannten Heptylaminseifen durch Wasser hervorgebracht werden und auf einem heizbaren Objecttisch alle Phasen durchlaufen, für die einzelnen Präparate noch eingehend beschrieben. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 376.) ω

Zur Berechnung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. Von P. Hasse. (Apoth.-Ztg. *1902.* **17**, 521.)

2. Anorganische Chemie.

Zur Kenntniss des Selens. II.

Von Julius Meyer.

II. Das Atomgewicht des Selens. Ueber diese Bestimmung des Atomgewichtes von Selen durch Elektrolyse einer Cyankaliumlösung des Silbersalzes der selenigen Säure ist bereits in der „Chemiker-Zeitung" berichtet worden[2]). III. Bestimmung der selenigen Säure. Verf. scheidet das Selen aus der selenigen Säure auf folgende einfache und schnelle Weise aus. Eine abgewogene Menge wasserfreien Selendioxydes wurde in einem Becherglase in 50—100 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert, dann mit 1—2 g Hydrazinsulfat versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Selen in die schwarze Modification übergegangen und die überstehende Lösung klar war. Zur Controle wurde dann noch etwas Hydrazinsulfat nachgegeben. Das ausgeschiedene Selen wurde dann in ein Asbestfilter hineinfiltrirt und gewogen. Die Asbestfasern müssen äusserst sorgfältig präparirt werden, da sonst, wie schon Jannasch gefunden hat, bedeutende Differenzen entstehen. In alkalischer Lösung scheint die Reduction nicht quantitativ vor sich zu gehen. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **31**, 391.) δ

Ueber die Darstellung des Antimonwasserstoffs.

Von Alfred Stock und Walther Doht.

In Fortsetzung ihrer Arbeiten[3]) über die Darstellung von Antimonwasserstoff, SbH_3, haben die Verf. weiter die Einwirkung verdünnter Salzsäure (12 Proc. HCl) auf Legirungen des Antimons mit Natrium, Thallium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Blei, Aluminium und Eisen untersucht. Befriedigende Ausbeuten erzielt man mit Antimonmagnesiumlegirungen (am besten mit 33 Proc. Antimon). Die Verf. erhielten so ein Gas, welches bis zu 14 Vol.-Proc. Antimonwasserstoff enthält (d. h. fast 75 Proc. des angewandten Antimons sind in SbH_3 verwandelt) und im Uebrigen aus reinem Wasserstoff besteht. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und einer langen Schicht Phosphorpentoxyd, Condensation mit Hülfe flüssiger Luft und Wiederverdampfen des verflüssigten Antimonwasserstoffs erhält man letzteren vollständig rein. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei —88°, der Siedepunkt unter 760 mm Druck bei —17°. Der reine Antimonwasserstoff schmilzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche ohne Hinterlassung eines Rückstandes verdampft. Das Gas hält sich in gut gereinigten, von Alkali befreiten und sorgfältig getrockneten Glasgefässen lange unverändert und beginnt erst nach Stunden Antimon abzuscheiden; oberhalb 150° zersetzt es sich rasch. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2270.) β

[2]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 149.

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 237; D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 2339.

Ueber den Einfluss eines Cer-Gehaltes im didym- und praseodymhaltigen Lanthan.

Von Robert Marc.

Auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materiales kommt Verf. zu folgenden Ergebnissen: 1. Didymoxyd ist grau, wenn es gänzlich frei von Cer ist; braunes Didymoxyd ist stets cerhaltig. 2. Unterhalb 2 Proc. lässt sich Cer im Didym nur an der Farbe des Oxydes erkennen, nicht aber durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ammoniumpersulfat. 3. Die Menge des Superoxydes in den gewöhnlich für cerfrei angesprochenen braunen Didymen, die das Praseodym in untergeordneter Menge enthalten, ist gleich der Menge des zugesetzten Cers. 4. Grössere Mengen von Cer im Didym oxydiren sowohl das Praseodymoxyd, als auch das Neodymoxyd, dagegen wird Neodymoxyd bei Abwesenheit von Praseodymoxyd von Cer nicht oxydirt. 5. Lanthan und Neodymoxyd wirken hindernd auf die Superoxydbildung des Praseodyms ein. Bei Abwesenheit dieser Erden scheint Praseodymoxyd bereits durch sehr geringe Mengen Cer vollständig in Superoxyd übergeführt zu werden, doch drückt die geringste anwesende Spur dieser Erden die Superoxydbildung stark herab. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2370.) β

Zur Kenntniss des Terbiums.

Von R. Marc.

Es ist dem Verf. gelungen, eine Erde, die den von Krüss und Hoffmann für Terbium angesprochenen Präparaten entsprach und das Atomgewicht 158 besass, mittels eines besonderen Trennungsverfahrens (Fractioniren mit Oxalsäure) in eine Reihe von 4 Gliedern zu zerlegen, deren Anfangs- und Endglied die Atomgewichte 152 bezw. 161 besassen. Die bei seinen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse fasst Verf. folgendermaassen zusammen: 1. Das Terbiumoxyd besitzt eine intensiv ockerbraune Färbung. 2. Die bisher von früheren Autoren für Terbium angesprochenen Erden sind Gemenge von Yttria mit einer anderen, bedeutend schwereren, farblosen, spectrumfreien Erde (wahrscheinlich Ytterbium), welche durch geringe Mengen von Terbiumoxyd gefärbt sind. 3. Das Terbium bildet 2 Oxydationsstufen, von denen die höhere gefärbt, die niedere farblos ist (ähnlich wie Praseodym). 4. Dem Terbium kommt wahrscheinlich ein Absorptionsspectrum zu, welches in der Hauptsache aus der Bande λ 464—461 besteht. — Verf. möchte aus einer Zusammenstellung der Erden auf Grund eines Analogieschlusses für das Terbium das Atomgewicht 157 annehmen. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2382.) β

Ueber die Abscheidung von Berylliumoxyd.

Von G. Wyrouboff.

Bekanntlich wird Berylliumoxyd bei seiner Abscheidung aus dem Smaragd stets thonerde- und eisenhaltig erhalten. Das von Debray vor langer Zeit beschriebene Oxalat $Be_2O_3 . 6C_2O_3 . 3K_2O$ eignet sich nach dem Verf. sehr gut zur Abscheidung des Berylliumoxydes aus dem Smaragde. Man braucht das Mineral nur mit Kali zu behandeln, die Kieselsäure nach dem gebräuchlichen Verfahren abzuscheiden, die Lösung der Chloride auf ein kleines Volumen einzudampfen und eine concentrirte Kaliumbioxalatlösung zuzusetzen. Nach einiger Zeit setzt sich ein krystallinischer Niederschlag ab, den man auf einem Filter sammelt und mit wenig Wasser auswäscht. Das in Wasser sehr wenig lösliche Salz löst sich leicht in schwachen Säuren. Es dürfte daher vortheilhaft sein, die Lösung mit einem Alkali genau zu neutralisiren oder derselben Natriumacetat zuzugeben. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 733.) γ

Ueber die Thalliumsesquioxydalaune. (Vorläufige Mittheilung.)

Von A. Piccini und V. Fortini.

Locke beschreibt[4]) die 2 krystallisirten Salze $Tl_2(SO_4)_2Cs_2SO_4 + 6H_2O$ und $Tl_2(SO_4)_3Cs_2SO_4 + 3H_2O$ als die einzigen Producte, die er durch gegenseitige Einwirkung von Thallisulfat und Cäsiumsulfat hat erhalten können. Seit langer Zeit studiren die Verf. denselben Gegenstand, nämlich die Darstellung von Thalliumsesquioxydalaunen. Was die Verf. bis jetzt als festgestellt gefunden haben und in Folge der Veröffentlichung Locke's mittheilen, genügt, zu beweisen, dass das Thalliumsesquioxyd fähig ist, Alaune zu bilden, sowie darzulegen, weshalb es schwierig ist, diese Alaune zu erhalten. Die Verf. haben folgende Salze schön krystallisirt gewonnen: $Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$; $Tl_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 8H_2O$ und $Tl_2(SO_4)_3Rb_2SO_4 + 8H_2O$. Die Verf. schliessen weiter aus ihren Ver-

[4]) Amer. Chem. Journ. *1902.* **27**, 280.

suchen, dass sie das Thallium in den Stand setzen können, dieselben Verbindungen einzugehen, wie das Aluminium, oder dass die Analogie zwischen den zwei Elementen in der Form RX_3 bezw. zwischen den Sulfaten $R_2(SO_4)_2$ besteht. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **31**, 451.) δ

Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden.

Von W. Herz.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit W. Fischer.)

Vor Kurzem haben die beiden Autoren zeigen können[5]), dass die Auflösungen des Chromhydroxydes in Laugen als colloidale Lösungen aufgefasst werden müssen. Hantzsch hat in seiner Mittheilung[6]) „Ueber die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydroxyden" gefolgert, dass in den Alkalilösungen von Bleihydroxyd, Stannohydroxyd und Germanohydroxyd die Hydroxyde die entschiedene Rolle von Säuren spielen, während dem Beryllium- und Zinkhydroxyde der Charakter einer Säure nur in sehr geringem Maasse zugeschrieben werden darf. In Uebereinstimmung mit den Folgerungen stehen die vom Verf. erwähnten, zum Theile bereits vor dem Erscheinen der Hantzsch'schen Arbeit ausgeführten Dialysatorversuche. Das Verhalten der Hydroxyde von Blei, Zinn und Aluminium entspricht dem Verhalten einer Säure, die mit Alkali Salze (Plumbite, Stannite, Aluminate) bildet, die wie alle Salze diffundiren können. Die Erscheinungen beim Zink- und Berylliumhydroxyd, welche Säureeigenschaften nur in sehr minimalem Grade besitzen, weisen darauf hin, dass auch hier Salze entstehen, welche diffundiren; die Menge derselben ist aber sehr gering, und diese Lösungen ähneln sehr stark den colloidalen Lösungen. Ferner ergiebt sich durch Versuche mit Nickelsulfid in Schwefelammoniumlösung, dass diese Lösung keine einfache colloidale Lösung ist, sondern entweder einen Uebergangszustand zwischen Lösung und colloidaler Lösung oder eine typische Lösung darstellt. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **31**, 454.) δ

Ueber colloidales Silberoxyd.

Von C. Paal.

Die (an anderer Stelle[7]) vom Verf. beschriebenen) Schwermetallsalze der Protalbinsäure und Lysalbinsäure zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien zu lösen. In diesen Lösungen ist das Schwermetall durch die üblichen analytischen Reagentien nicht nachweisbar. Dieses eigenartige Verhalten findet sich auch bei verschiedenen nativen Eiweissstoffen; man nahm zu seiner Erklärung an, dass das Schwermetall in der Proteïnmolekel in „organischer Bindung", also in nicht ionisirbarer Form enthalten sei. Verf. weist nun an den Salzen der Protalbinsäure und Lysalbinsäure nach, dass dies nicht der Fall ist, dass die Schwermetallatome nur an die Stelle des ursprünglich vorhandenen Alkalis getreten sind, was u. A. aus der Fähigkeit zur Bildung von Estern hervorgeht. — Wird die Lösung des Silbersalzes der Protalbin- oder Lysalbinsäure in Natrium- oder Kaliumhydroxyd weiter mit Silbernitratlösung versetzt, so tritt Fällung ein, die sich, wenn neuerdings Natron- oder Kalilauge zugegeben wird, wieder löst. Durch abwechselnden Zusatz von Silbernitrat und Natronlauge gelingt es, ausserordentlich silberreiche Lösungen darzustellen, die sich nach Entfernung des überschüssigen Aetznatrons und Natriumnitrates mittels Dialyse, wobei das Silber nicht diffundirt, auch in fester, wasserlöslicher Form gewinnen lassen. Es wurden so Präparate mit über 70 Proc. Silbergehalt dargestellt. Nicht nur hochprocentige silberhaltige Präparate lassen sich auf diese Weise darstellen; es können, wenn man zur alkalischen Lösung des ursprünglichen Silbersalzes nun nicht mehr Silbernitrat, sondern abwechselnd irgend ein Schwermetall- (Cu-, Hg-, Fe- etc.) Salz und Natronlauge hinzufügt, wasserlösliche Producte erhalten werden, welche gleichzeitig Silber, Kupfer, Quecksilber, Eisen u. s. w. in beliebiger Variation enthalten. Dieses Verhalten der Silbersalze von Protalbin- und Lysalbinsäure führt zu dem Schlusse, dass beim Auflösen dieser Salze in ätzenden fixen Alkalien das Schwermetall in Form seines Hydroxydes bezw. Oxydes durch das Alkali verdrängt und in Folge einer specifischen schützenden Wirkung der beiden Eiweissderivate nicht unlöslich abgeschieden wird, sondern colloidal gelöst bleibt. Dadurch erklärt sich auch die Möglichkeit, Producte mit sehr hohem Gehalte an Schwermetallhydroxyd bezw. -oxyd und Gemische derartiger Hydroxyde und Oxyde darzustellen. — Die Fähigkeit alkalischer Lösungen von Protalbin- und Lysalbinsäure, gewisse Metallhydroxyde in colloidaler Form in sich aufzunehmen, muss auf die Anwesenheit colloidaler Umwandlungsproducte des Eialbumins in den genannten Säuren zurückgeführt werden. Im Gegensatze zum unveränderten Eialbumin sind die in der Protalbin- und Lysalbinsäure enthaltenen Colloide nur schwierig coagulirbar, und ihr Hydrogel wird durch Alkalien leicht wieder in das Hydrosol übergeführt. — Verf. beschreibt dann ausführlich seine Versuche, die er an colloidalem Silberoxyd mit protalbinsaurem Natrium, wie auch mit lysalbinsaurem Natrium ausgeführt hat. Beim Stehen von Lösungen, die colloidales Silberhydroxyd oder -oxyd enthalten, wird ein Theil desselben zu colloidalem Silber reducirt. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2206.) β

[5]) Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **31**, 352; Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 196.
[6]) Ztschr. anorg. Chem. *1901*. **30**, 289.
[7]) D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2202; Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 199.

Ueber colloidales Quecksilberoxyd.

Von C. Paal.

Ebenso wie sich durch Eintragen von Silbernitrat in die mit überschüssigem Alkali versetzten Lösungen der Protalbin- und der Lysalbinsäure Präparate mit hohem Procentgehalte an Silberoxyd darstellen lassen, gelangt man bei Anwendung von Sublimat zu sehr quecksilberreichen Lösungen, die sich wie die analogen Silberpräparate auch in fester, wasserlöslicher Form gewinnen lassen. Mit Umgehung der bei vorstehendem Verfahren erfolgenden Bildung von protalbinsaurem Quecksilber lassen sich Präparate von colloidalem Quecksilberoxyd auch dadurch gewinnen, dass man zu der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung des protalbin- bezw. lysalbinsauren Natriums Sublimatlösung setzt. Verf. hat verschiedene solcher Präparate von colloidalem Quecksilberoxyd mit protalbinsaurem Natrium, sowie mit lysalbinsaurem Natrium dargestellt und beschreibt diese. Die wässerigen Lösungen des durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium geschützten colloidalen Quecksilbers werden bei Lichtabschluss in der Siedehitze nicht verändert. Bei Gegenwart freien Alkalis tritt dagegen in der Wärme partielle Reduction zu Quecksilber ein. Hydrazinhydrat bewirkt schon in der Kälte unter Aufschäumen Reduction, wobei das Oxyd quantitativ in metallisches Quecksilber übergeführt wird. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2219.) β

Ueber colloidales Silber.

Von C. Paal.

Frisch bereitete Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Silber in Natronlauge, in denen das Silber als colloidales Hydroxyd enthalten ist, werden durch Zusatz von Ammoniak in Folge der Bildung von Silberoxyd-Ammoniak entfärbt. Nimmt man statt der erwähnten Lösungen solche, die schon längere Zeit gestanden haben, so zeigt sich, dass die schwarz-braune, colloidales Silberoxyd enthaltende Flüssigkeit durch Ammoniak zwar aufgehellt wird, sie ist aber nicht mehr hellgelb (wie die wässerigen Lösungen der Alkalisalze der obigen Säuren), sondern je nach der Concentration und der Dauer der Aufbewahrung orange bis gelbbraun gefärbt. Die Substanz, welche den Lösungen diese Färbung ertheilt, ist colloidales Silber, das durch partielle Reduction des colloidalen Silberhydroxydes bezw. -oxydes durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Alkali entstanden ist. Diese Umwandlung geht übrigens fast augenblicklich und quantitativ von statten, wenn man ein energisches Reductionsmittel, z. B. Hydrazinhydrat, auf die Lösung einwirken lässt, oder auch wenn man die überschüssiges Alkali enthaltenden Lösungen auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält colloidales Silber enthaltende Präparate auch schon, wenn man zu der wässerigen, mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium Silbernitrat zusetzt und die so erhaltene Lösung von colloidalem Silberoxyd bis zur vollständigen Reduction des letzteren auf dem Wasserbade erwärmt. Je nach der Menge des angewandten Silbernitrates lassen sich Producte mit sehr hohem Gehalte an colloidalem Silber gewinnen. Diese zeigen in festem Zustande lebhaften stahlblauen bis grünlich-blauen Metallglanz, die silberärmeren schwarze bis graphitgraue Farbe. Aus diesen Lösungen von colloidalem Silber wird durch verdünnte Säuren sämmtliches Silber gefällt in Gestalt eines feinflockigen Niederschlages, der sich nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in ätzenden und kohlensauren Alkalien wieder mit der ursprünglichen Farbe löst. Diese Fällungen enthalten colloidales Silber gemischt mit organischer Substanz. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2224.) β

Ueber colloidales Gold.

Von C. Paal.

Werden wässerige Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit Goldchloridlösung versetzt, so entstehen gelbe, goldhaltige Niederschläge, von denen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur der mit lysalbinsaurem Alkali entstandene auf Zusatz von Natronlauge wieder löst. Giebt man zu lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Salz erst Natronlauge im Ueberschusse und dann Goldchlorid hinzu, so entsteht keine Fällung. Die so erhaltenen Lösungen färben sich bei längerem Stehen roth-braun und nehmen schliesslich die rubinrothe Farbe des colloidalen Goldes an. Dieser Vorgang, wobei die in der Lösung enthaltenen Goldverbindungen durch die organische Substanz zu colloidalem Golde reducirt werden, vollzieht sich in der Wärme rasch. Ebenso wie sich aus Lösungen von colloidalem Silber mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali durch verdünnte Säuren alles Silber neben organischer Substanz in alkalilöslicher Form ausfällen lässt, verhalten sich auch die auf analoge Weise dargestellten colloidalen Goldlösungen. Es gelingt so, Präparate mit einem 90 Proc. übersteigenden Goldgehalte darzustellen, welche die entsprechenden silberhaltigen Präparate an Beständigkeit, insbesondere gegen Alkalien, noch erheblich übertreffen. Die goldreichen Producte von hohem spec. Gewichte zeigen metallisches Aussehen und erinnern in mancher Hinsicht an den Goldpurpur. Die vom Verf. näher beschriebenen Präparate bestehen also aus beliebig zu variirenden Mischungen von colloidalem Gold mit einem organischen Colloid, das, wenn es als Alkalisalz vorhanden ist, wasserlösliche, als freie Säure in Wasser unlösliche, in Alkalien lösliche Producte liefert. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2236.) β

Ueber das flüssige Hydrosol des Goldes.

Von A. Gutbier.

Während nach Zsigmondy die blaue Färbung der auf chemischem Wege erhaltenen Goldhydrosole für den beginnenden Zerfall des Soles, d. h. also für die Bildung des Gels, bezeichnend sein soll, ist durch Bredig's Versuche die Existenzfähigkeit der auf elektrischem Wege erhaltenen blauen Hydrosole bewiesen. Es ist nun dem Verf. gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, nach welchem man auf chemischem Wege unter allen Umständen blaue Pseudolösungen des Goldes erhält, welche sich durch grosse Haltbarkeit auszeichnen und den von Bredig durch elektrische Zerstäubung erhaltenen flüssigen Goldhydrosolen von blauer Farbe vollkommen an die Seite zu stellen sind. Das Verfahren besteht darin, dass man stark verdünnte, vollkommen neutrale Goldchloridlösungen mit Hydrazinhydratlösungen reducirt. Vor einem Ueberschusse des Reductionsmittels muss man sich sehr hüten. Auch ist es dem Verf. gelungen, noch eine ganze Reihe anderer Elemente in den colloidalen Zustand überzuführen, und zwar bis jetzt das Silber, Kupfer, Platin, Selen, und so auch zum ersten Male das Hydrosol des Tellurs darzustellen. Ausserdem hat Verf. colloidale Sulfide von Selen und Tellur erhalten. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **31**, 448.) δ

Ueber die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reactionen durch positive und negative Katalysatoren. Von Paul Rohland. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **31**, 437.)

Beiträge zur Kenntniss der Cuproverbindungen. II. Von G. Bodländer und O. Storbeck. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **31**, 458.)

3. Organische Chemie.

Ueber die Anwendung von Natriumamid als Condensationsmittel.

Von Martin Freund und Edmund Speyer.

Veranlasst durch eine Patentanmeldung der Höchster Farbwerke, welche die Darstellung von Isophoron aus Aceton mittels Natriumamides zum Gegenstande hat, haben die Verf. Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob sich Natriumamid als Ersatz für Natrium bezw. Natriumäthylat bei Condensationen vortheilhaft verwenden lässt. Sie beschreiben die Darstellung von Acetessigester (durch Eintragen von Natriumamid in Essigester, wobei momentan unter Entwickelung von Ammoniak die Bildung von Natracetessigester stattfindet) und die Darstellung von Isophoron (durch Condensation von Aceton mittels Natriumamides, die augenblicklich unter heftiger Ammoniakentwickelung erfolgt). Mit weiteren Versuchen in ähnlicher Richtung sind die Verf. beschäftigt. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2321.) β

Ueber die Reduction der Vinylacrylsäure.

Von Johannes Thiele und Paul Jehl.

Kürzlich beschrieb Doebner[8]) die Vinylacrylsäure und gab an, dass sie bei der Reduction Allylessigsäure liefere, während in Analogie mit allen anderen ungesättigten Säuren eine β,γ-ungesättigte Säure, die β,γ-Pentensäure, zu erwarten wäre. Die Verf. haben die Reduction der Vinylacrylsäure unter den nothwendigen Vorsichtsmaassregeln wiederholt und erhielten dabei eine wasserhelle, nur schwach nach Valeriansäure riechende Säure vom Siedep. 191—195° (i. D.), die (auch durch ihr Dibromid) als β,γ-Pentensäure identificirt wurde. Die Vinylacrylsäure liefert auch unter den Doebner'schen Bedingungen eine β,γ-ungesättigte Säure und keine Allylessigsäure. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2320.) β

Einige Versuche zur Darstellung von Thionsäuren und Dithiosäuren der Fettsäurereihe.

Von C. V. Jörgensen.

M. A. Dupré[9]) hat das Natriumsalz einer Sulfopropionsäure von der Formel C_2H_5CSOH dargestellt, indem er Propionitril mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat während 5 bis 6 Tage unter fortdauernder Zufuhr von Schwefelwasserstoff behandelte. Verf. hat nun mehrere Versuche über die Einwirkung des Natriumsulfhydrates auf Nitrile (CH_3CN und C_2H_5CN) angestellt. Diese haben folgende Resultate ergeben: I. Eine kochende wässerige oder schwach alkoholische Lösung des Natriumsulfhydrates wandelt die Nitrile in die entsprechenden Salze der fetten Säuren um. Der Alkohol verzögert nur die Reaction. II. Eine Lösung von Natriumsulfhydrat in starkem Weingeiste führt selbst beim Erwärmen die Nitrile in die entsprechenden Thiamide über (gleichzeitig werden jedoch kleinere Mengen des entsprechenden Natriumsalzes der fetten Säuren gebildet); diese nehmen bei fortdauernder Behandlung mit Schwefelwasserstoff noch Wasser auf unter Bildung von Thion- oder Thionthiolsäure, aber wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird und man fortdauernd kocht, werden sie wieder in Schwefelwasserstoff und Nitril gespalten, welches dann in die entsprechende fette Säure übergeht. III. Das Salz, welches Dupré als C_2H_5CSONa, H_2O bestimmt hat, ist Natriumthiosulfat, das bei den Versuchen immer mit höheren Sulfiden von Natrium entsteht, da es kaum möglich ist, die Luft vollständig abzuhalten. Das Salz scheidet sich von der starken weingeistigen Lösung bald als eine ölige Flüssigkeit (Dupré), die langsam in Krystalle übergeht, bald in Krystallen ab, die die Eigenschaften, welche Dupré seinem sulfopropionsauren Natrium beilegt, zeigen; nur hat das wasserfreie Salz einen weit höheren Procentgehalt an Schwefel (40,51 gegen 28,57). IV. Das weingeistige Destillat enthält Nitril, Ammoniumsulfid, Mercaptan und, wenn man conc. Weingeist angewendet hat, zugleich Thiamid. (Journ. prakt. Chem. *1902.* **66**, 28.) δ

Ueber farbige organische Ferriverbindungen.

Von A. Hantzsch und Cecil H. Desch.

Die vorliegende Arbeit befasst sich nur mit den Ferriverbindungen von schwachen organischen Säuren, also von Phenolen, Enolen, Ketoestern, Diketonen und Hydroxamsäuren. Zum Vergleiche wurden auch noch einige Verbindungen anderer 3-werthiger Elemente, nämlich des Aluminiums, sowie des Lathans und Bors, untersucht. Einige der einfachsten und wichtigsten Ferrisalze waren noch nicht bekannt. Von denselben konnten zum Theile nach neuen Verfahren dargestellt werden: die Ferrisalze von Benzoylessigester, Oxalessigester, Salicylsäure, Acethydroxamsäure, Oxalodihydroxamsäure und Salicylhydroxamsäure, wogegen Ferriacetessigäther nicht isolirt werden konnte. Schon die physikalischen Eigenschaften dieser „Ferriverbindungen" und der analogen Aluminiumverbindungen zeigen ein von echten Salzen vielfach abweichendes Verhalten. Sie sind meist in Wasser nicht oder sehr schwer löslich, leicht aber in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Sie schmelzen unzersetzt; einige destilliren sogar unverändert, so dass man die Dampfdichte bestimmt und dadurch diese Verbindungen als monomolecular erwiesen hat. Auch die chemischen Eigenschaften sind von denen der echten Ferrisalze, wenigstens mit Sauerstoffsäuren, erheblich verschieden. Diese eigenartigen Verhältnisse sind in vorliegender Arbeit auf elektrochemischem Wege möglichst quantitativ verfolgt worden. Sämmtliche Eisensalze, einschliesslich des leicht löslichen acethydroxamsauren Salzes, sind völlig geschmacklos. Obgleich die Frage, ob die betr. Eisenderivate das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, nicht sicher entschieden werden konnte, so legen die Verf. die Annahme von Claisen und W. Wislicenus als mindestens die wahrscheinlichste und einfachste ihren Formulirungen zu Grunde. Nach W. Wislicenus beruhen die Färbungen der Ferriverbindungen auf der Herstellung einer Bindung zwischen Eisen und Sauerstoff von chromophorer Natur, deren Intensität sich durch das Vorhandensein gewisser Doppelbindungen noch verstärkt. Dass die Färbungen schwacher organischer Säuren durch Ferrichlorid auf der Bildung von wirklichen „Eisensalzen" und nicht etwa von Oxydationsproducten beruhen, hat zuerst Claisen gezeigt. Von besonderem Interesse sind die Ferriverbindungen aus Salicylsäure und verwandten Verbindungen, welche bisher noch nicht isolirt worden waren. Das Ferrisalicylat ist nämlich ein Phenolsalz, in welchem das Eisen (wenn man eine Eisen-Sauerstoffbindung annimmt) das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls ersetzt; es entspricht also der Formel $(C_6H_4{<}^{O-}_{COOH})_3Fe$. Ueber die Existenz isomerer Ferriverbindungen, deren eine auf die Enolform, die andere auf die Ketonform zu beziehen wäre, finden sich einige Andeutungen in der Literatur. So giebt das Brenzcatechin nach Traube und der α-Benzoylcamphor nach M. O. Forster je ein rothes und ein grünes Ferrisalz. Es ist aber keine genügend sicher gestellte Thatsache vorhanden, die zur Annahme von Structurisomerie nöthigt. (Lieb. Ann. Chem. *1902.* **323**, 1.) δ

Ueber Triphenylmethyl.
Ein Beitrag zur Kenntniss der Carboniumsalze. (IV. Mittheilung.)

Von M. Gomberg.

Veranlasst durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Baeyer und Villiger[10]) veröffentlicht Verf. seine Versuche, deren Resultate meist mit denjenigen der genannten Autoren übereinstimmen. Er bespricht zunächst das Moleculargewicht des Triphenylchlormethans, weiter die Bildung der Perhaloide, die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Triphenylchlormethan, dann Carboniumsalze und geht schliesslich näher ein auf die Halochromie des Triphenylmethyls und auf die Frage, ob die Triphenylhalogenmethane Salze sind, was Verf. bejahen möchte. Die unter den verschiedenen Umständen erzeugten Farbenerscheinungen erklärt Verf. vorläufig, wie folgt: 1. Das farblose Triphenylmethyl geht in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Triphenylmethyl-Pseudoionen $(C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_5)_3C^-$ in Lösung, die eine gelbe Farbe besitzen. 2. Triphenylhalogenmethane sind in Benzol, Aether etc. farblos. Sie spalten sich demnach in diesen Lösungsmitteln nur spurenweise in ihre entsprechenden Pseudoionen. Durch Einbringen von Metallen werden die wenigen vorhandenen Chlor-Pseudoionen als Metallchlorid entfernt; das Zerstören des Gleichgewichtes führt zur weiteren Spaltung in die Pseudoionen. Die so entstandenen Triphenylmethyl-Ionen verursachen die gelbe Farbe der Flüssigkeit. In dissociirenden Lösungsmitteln lösen sich die Triphenylhalogenmethane mit gelber Farbe, da eine Pseudodissociation oder echte Dissociation unter Erzeugung des

[8]) D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1136.

[9]) Bull. Soc. Chim. *1878.* 2. Sér. **29**, 304.

[10]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 123; D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1189.

gelben Triphenylmethyl-Ions stattfindet. 3. Die Lösung des Triphenylchlormethans in Schwefelsäure ist gelb, weil sich das Salz $(C_6H_5)_3C.SO_4H$ bildet. In der Lösung sind Ionen des Triphenylmethyls vorhanden. 4. Das Triphenylcarbinol ist basisch. Es ist farblos, giebt aber mit concentrirten Säuren Salze, die sich unter Entstehung des gelben Triphenylmethyl-Ions lösen. 5. Mit Metallsalzen geben die Triphenylhalogenmethane Doppelsalze, die im festen, wie auch gelösten Zustande gefärbt sind. Ihre Natur lässt sich durch Constitutionsformeln, wie $(C_6H_5)_3CCl<^{Zn.Cl}_{C}$ erklären. Sie verdanken ihre Farbe dem Pseudoion Triphenylmethyl, gerade wie das feste und das gelöste Kaliumpermanganat ihre Farbe dem Permangan-Ion verdanken. 6. Die oben angebrachten Erklärungen stützen sich alle auf die Färbung des Triphenylmethyl-Ions. Sollten weitere Untersuchungen zur Bestätigung dieser Annahme führen, dann wird es möglich sein, auf Grund dieser Hypothese eine Erklärung über die Ursache der Farbnatur der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2397.) β

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin.

Von J. Elliott Gilpin.

In einer früheren Mittheilung[11]) waren mehrere Producte, welche sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin und seine Salze bilden, beschrieben worden. Phosphorpentachlorid und salzsaures Anilin bildeten beim Erhitzen mit einander eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $PCl_3(C_6H_5N)$ dargestellt werden konnte, während die Substanz, welche sich bildete, wenn das Chlorid mit Anilin selbst bei gewöhnlichen Temperaturen behandelt wurde, $PCl(C_6H_5NH)_4$ war. Wenn diese Verbindung erhitzt wird, so zersetzt sie sich und bildet Anilin und andere Producte, welche als Gase entweichen, sowie eine schwarze poröse, koksähnliche Masse. Neben den oben erwähnten Substanzen wurden durch die Einwirkung von Anilin auf Phosphorpentachlorid unter verschiedenen Bedingungen 2 Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung durch die Formeln $P(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)$ und $P_2Cl(NHC_6H_5)_7$ ausgedrückt werden kann. Alle Bemühungen, das letzte Chloratom im Pentachlorid durch die Anilidgruppe zu ersetzen und $P(NHC_6H_5)_5$ zu bilden, waren vergeblich. Auch konnte das Chloratom im $PCl(NHC_6H_5)_4$ nicht durch den Anilinrest ersetzt werden. Die Beziehungen der Substanzen zum Phosphorpentachlorid können durch folgende Formeln ausgedrückt werden: PCl_5, $PCl_3(C_6H_5N)$, $PCl(C_6H_5NH)_4$, $P(C_6H_5N)_2(C_6H_5NH)$, $P_2Cl(C_6H_5NH)_7$. (Amer. Chem. Journ. *1902.* **27**, 444.) γ

Ueber den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter Benzole.

Von August Klages und W. Storp.

Klages und Liecke[12]) haben vor einiger Zeit die Ergebnisse ihrer Untersuchungen in folgender Weise ausgesprochen: „Alkyle sind nicht nur im Sinne der V. Meyer'schen Auffassung in ortho- und diortho-Stellung, sondern auch wie die negativen Reste: Cl, Br, J, NO_2, COOH, befähigt, in ortho-para-Stellung auf den Verlauf chemischer Reactionen zu wirken." Diese Gesetzmässigkeit wurde bei der Abspaltung von Halogenen aus alkylirten Benzolen beobachtet und für die Methylgruppe nachgewiesen. Die Verf. haben nun eine Reihe von Jodbenzolen, die kohlenstoffreichere Reste als die CH_3-Gruppe enthalten, auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure geprüft. Es hat sich dabei ergeben, dass die Gesetzmässigkeit auch für andere Alkyle gilt, dass aber die Grösse (Raumerfüllung) der Alkylgruppen in ortho- und para-Stellung einen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Durch Anwesenheit von Methylgruppen in ortho- und para-Stellung wird die Abspaltung des Halogens befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert, so dass beispielsweise Methyljodbenzol leichter als Jodbenzol, Butyl- oder Cetyljodbenzol aber schwieriger als dieses gespalten werden. Aehnlich wie die Abspaltung wird auch die Einführung von Jod in den Kern durch Alkyle beeinflusst. Benzol wird beim Kochen mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung nicht angegriffen, Toluol wird langsam jodirt, Aethylbenzol und Isobutylbenzol nehmen Jod leicht auf, dagegen lässt sich das Cetylbenzol wiederum nur äusserst schwer jodiren. Während Mesitylen, *sym.*-Dimethyläthylbenzol und *sym.*-Triäthylbenzol leicht reagiren, wurde das *sym.*-Triphenylbenzol nach 3-stünd. Kochen mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung kaum angegriffen. (Journ. prakt. Chem. *1902.* **65**, 564.) δ

Synthesen in der Pyridinreihe (IV. Mittheilung). Eine Erweiterung der Hantzsch'schen Dihydropyridin-Synthese.

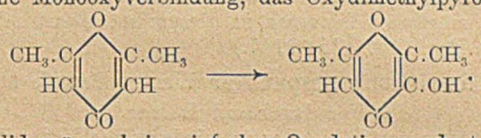
Von E. Knoevenagel und R. Brunswig.

Nach einer früheren Mittheilung[13]) entsteht durch Condensation gleicher Molekeln Benzalmalonsäureester und β-Aminocrotonester ein Methylphenyloxydihydropyridindicarbonsäurester. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, kann diese Reaction in gleicher Weise verallgemeinert werden wie die Hantzsch'sche Dihydropyridin-Synthese. An Stelle des Benzalmalonesters konnten andere Alkylidenmalonester, sowohl aromatische, als auch aliphatische, wie Cuminylidenmalonester und Aethylidenmalonester, verwendet werden. Die Bedeutung der Reaction gegenüber der Hantzsch'schen Synthese tritt freilich insofern zurück, als es bisher noch nicht gelungen ist, die erhaltenen Dihydropyridinderivate zu Körpern der Pyridinreihe zu dehydriren, obwohl dabei beständige Körper — Derivate des α-Oxypyridins (α-Pyridons) — entstehen müssten. Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen findet die Reaction bei Alkylidenmalonestern der Fettreihe viel leichter statt (schon bei Zimmertemperatur) als bei solchen der aromatischen Reihe (erst durch Erhitzen, am besten im Vacuum). Gleichlaufend mit dieser Erscheinung findet bei den entstehenden Dihydrooxypyridinen (Dihydro-α-pyridonen), wenn sie Alphyle enthalten, durch hydrolysirende Mittel auch sehr viel leichter neben dem Hydroxyl (neben der Ketogruppe) wieder Ringsprengung statt als bei den Arylderivaten, so dass die letzteren unter Ausstossung der Carboxäthyle leichter abzubauen sind. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2172.) β

Einige Oxypyronderivate.

Von T. Tickle und J. Norman Collie.

Mekonsäure wird als eine Oxydicarbonsäure des Pyrons beschrieben, aber die Stellung nur einer Carboxylgruppe ist mit Sicherheit bekannt. Obgleich man sie für eine Oxychelidonsäure angesehen hat, so lässt sich doch zeigen, dass dies möglicherweise nicht der Fall ist. Viele Versuche der Verf., die Chelidonsäure zu oxydiren, um Mekonsäure zu erhalten, haben keinen Erfolg gehabt. Dimethylpyron jedoch giebt bei der Oxydation eine Monooxyverbindung, das Oxydimethylpyron:



Obgleich Chelidonsäure kein einfaches Oxydationsproduct mit Wasserstoffsuperoxyd giebt, so kann die Mekonsäure doch eine Oxyverbindung liefern, wenn man sie in Gegenwart eines Eisensalzes mit jenem Reagens behandelt. Während dieser Reaction bildet sich Kohlendioxyd: $C_7H_4O_7 + H_2O_2 = C_6H_4O_6 + CO_2 + H_2O$. Diese Säure giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung, welche als Beweis für die neue Hydroxylgruppe in 3-Stellung angesehen werden kann, und da während der Reaction Kohlendioxyd entweicht, so ist es möglich, dass die 3-Stellung vorher von der Carboxylgruppe eingenommen wurde. (Journ. Chem. Soc. *1902.* **81**, 1004.) γ

Ueber einige neue Indazolderivate.

Von Emil Fischer und Richard Blochmann.

Wie E. Fischer und O. Seuffert[14]) gezeigt haben, lässt sich die *o*-Hydrazinobenzoësäure bezw. deren Anhydrid durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und nachfolgende Reduction in Indazol verwandeln. Dieselbe Methode ist anwendbar auf die Alkylderivate der Hydrazinsäure von der Formel $HOOC.C_6H_4.NH.NH.R$, und diese lassen sich sehr leicht aus den Hydrazonen der *o*-Hydrazinobenzoësäure durch Reduction gewinnen. Diese Reactionsfolge ist zunächst geprüft worden für die Benzylidenverbindung $HOOC.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5$. Sie wird durch Natriumamalgam fast quantitativ in die *o*-Benzylhydrazinobenzoësäure, $HOOC.C_6H_4.NH.NH.CH_2.C_6H_5$, verwandelt. Diese geht leicht in das Anhydrid $C_6H_4<^{CO}_{NH}>N.CH_2.C_6H_5$ über. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° entsteht aus dem Anhydrid das *Iz*-2-Benzyl-3-chlorindazol (I), welches durch Reduction mit Zink und Salzsäure in *Iz*-2-Benzylindazol (II) übergeht:

I. $C_6H_4<^{C.Cl}_{N}>N.CH_2.C_6H_5$ II. $C_6H_4<^{CH}_{N}>N.CH_2.C_6H_5$.

Alle diese Vorgänge liefern nahezu die theoretische Ausbeute. Man wird voraussichtlich auf diesem Wege sehr verschiedene Indazolderivate bereiten können. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2315.) β

Mittheilungen über Luteolin und Apigenin.

Von Arthur George Perkin.

Kiliani und Mayer[15]) haben vor Kurzem mitgetheilt, dass Fleischer's Digitoflavon[16]) identisch ist mit Luteolin, dem gelben Farbstoff des Wau. Da letzterer Autor nur ein Tribenzoylderivat aus seiner Substanz erhielt, so schien sie nur 3 Hydroxylgruppen zu enthalten, während Luteolin nach den Untersuchungen des Verf.[17]) 4 enthält. Verf. hat nun nachgeprüft, wie sich Luteolin bei der Benzoylirung verhält, und nach Denninger's Methode ebenfalls ein Tribenzoylderivat wie Fleischer erhalten, so dass anzunehmen ist, dass der Bildung des Tetrabenzoylluteolins nach der Schotten-Baumann'schen Reaction die Bildung eines Tribenzoylluteolins vorangeht. Wie Kiliani und Mayer ein Tribenzoylderivat des Luteolins, ein Tribenzoylluteolin, haben erhalten können, ist dem Verf. unverständlich. — Dem Apigenin und Chrysin hatte Verf. schwache färbende Eigenschaften zugeschrieben, welche von

[11]) Amer. Chem. Journ. *1897.* **19**, 352.
[12]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 134.
[13]) Knoevenagel und Fries, D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 761.
[14]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 139.
[15]) D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 3577; Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 353.
[16]) D. chem. Ges. Ber. *1899.* **32**, 1184; Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 169.
[17]) Trans. *1896.* **69**, 209.

Czajkowski, Kostanecki und Tambor[18]) in Zweifel gezogen worden sind. Verf. stellte neue Mengen von Apigenin und Chrysin dar und reinigte sie in weitestgehendem Maasse. Die früher erhaltenen Resultate in Bezug auf die färbenden Eigenschaften wurden von Neuem bestätigt. Es ist zweifellos, dass Apigenin und Chrysin deutliches, wenn auch schwaches Färbevermögen besitzen. Ferner ist früher mitgetheilt worden[19]), dass sowohl Gentisin als auch Euxanthon sich gegen gebeizte Wolle wie schwache Farbstoffe verhalten. Nach Rupe[20]) jedoch besitzt Euxanthon keine färbenden Eigenschaften. (Journ. Chem. Soc. *1902.* **81**, 1174.) γ

Ueber ein neues Terpineol vom Schmelzp. 32° ($\Delta^{8,9}$-Terpen-1-ol).

Von K. Stephan und J. Helle.

Als die Verf. eine grössere Menge flüssigen Terpineols sehr sorgsam unter vermindertem Drucke destillirten, erhielten sie zwei Hauptfractionen, deren Siedepunkte 212—215° bezw. 218—220° und deren spec. Gewichte bei 15° 0,930 bezw. 0,940 waren. Beide Fractionen erstarrten bei andauernder Winterkälte. Durch Abschleudern und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liessen sich die beiden krystallisirten Verbindungen leicht reinigen; dabei ergab Fraction I einen Körper vom Schmelzp. 32 bis 33°, Fraction II dagegen das lange bekannte und in der Natur verbreitete Terpineol vom Schmelzp. 35—36°. Wie sich aus der eingehenden Untersuchung der Verf. ergiebt, ist das bei 32° schmelzende neue Terpineol als $\Delta^{8,9}$-Terpen-1-ol oder als tertiäres Carvomenthenol zu bezeichnen. Im Vereine mit dem Δ^{1}-Terpen-8-ol vom Schmelzp. 35° macht es die Hauptmenge des flüssigen Terpineols des Handels aus; ob auch die beiden anderen, noch möglichen Isomeren in diesem enthalten sind, ist fraglich. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2147.) β

Ueber die Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Keratin.

Von Richard Bauer.

Auf Anregung von E. Ludwig wiederholte Verf. mit einigen Abänderungen die Versuche Krukenberg's, wobei er seine Aufmerksamkeit zunächst darauf lenkte, ob nicht neben Schwefelwasserstoff noch andere flüchtige Schwefelverbindungen sich entwickelten. Er fand, dass bei der Behandlung des Keratins mit gespannten Wasserdämpfen bei 150° C. sich neben einer grossen Menge von Schwefelwasserstoff eine lauchartig riechende Substanz entwickelt, die schon bei Zimmertemperatur flüchtig ist. Dieselbe verbindet sich mit Kalilauge, giebt mit Isatinschwefelsäure Grünfärbung, verbindet sich mit Quecksilbercyanid zu einer grau-weissen Verbindung, aus der sie sich durch verdünnte Salzsäure freimachen lässt. Die Substanz giebt nicht die Reactionen eines organischen Sulfides. Ein organisches Disulfid kann der Körper nicht sein, da sein Siedepunkt nahe bei Null liegt, die Disulfide aber sämmtlich bei Temperaturen von über 100° sieden. Es ist also mit aller Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass ein Mercaptan, und zwar das bei Zimmertemperatur gasförmige Methylmercaptan, den lauchartigen Geruch verursacht. Ferner versuchte Verf., aus Hornspähnen zwei ähnliche Körper darzustellen, wie Neumeister aus Fibrin, Atmidalbumin und Atmidalbumose, welche er als Atmidkeratin und Atmidkeratose bezeichnete, und welche den Neumeister'schen Körpern beinahe vollkommen gleichen. Die Atmidkeratosen wurden von Pepsinsalzsäure nur äusserst langsam angegriffen, können jedoch nicht als unverdaulich betrachtet werden; auch von Trypsin werden sie eben so schwer angegriffen, doch wird ein Theil sicher peptonisirt. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 343.) ω

4. Analytische Chemie.

Ueber Ammoniakbestimmung in Wässern.

Von O. Emmerling.

Bei Ammoniakbestimmungen in Wässern nach der colorimetrischen Methode werden vielfach — unter Umgehung der zeitraubenden Destillation mit Natronlauge oder besser Magnesiumoxyd — die Wässer nach dem Versetzen mit Natronlauge und Natriumcarbonat direct mit Nessler'schem Reagens geprüft. Unter Umständen ist aber mit dieser Bestimmung ein Fehler verbunden, sobald Eiweisssubstanzen in irgend erheblicher Menge vorhanden sind, ein Fall, welcher bei an organischen Körpern reichen Abwässern eintreten kann. Eiweisskörper verhindern nämlich die bekannte Gelbfärbung in ganz hervorragendem Grade. Kleinere Mengen Ammoniak können so ganz übersehen werden. Es empfiehlt sich daher, bei stark verunreinigten Wässern unter allen Umständen die Destillation anzuwenden, wozu Verf. (statt Magnesiumoxyd) Bleihydroxyd empfiehlt. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2291.) β

Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff in Steinkohlengas.

Von W. J. Dibdin und R. G. Grimwood.

Die Verf. benutzen Papier, welches mit einer etwa 12-proc. Lösung von Bleiacetat voll gesogen ist und noch feucht einige Minuten lang in Ammoniakgas gehangen hat. Solches Papier wird zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs trocken benutzt. Je nach der Entfernung des Papieres von der Austrittsöffnung des zu untersuchenden Gases tritt die Schwärzung des Papieres in kürzerer oder längerer Zeit auf. Aus der für die Erreichung einer bestimmten Schwärzung des Papieres erforderlichen Zeit lässt sich experimentell der Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff feststellen. Durch diese Methode lässt sich bei genügend langer Zeit der Einwirkung noch 1 Vol. Schwefelwasserstoff in 1 000 000 000 Vol. Steinkohlengas nachweisen. (The Analyst *1902.* **27**, 219.) γ

Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde.

Von A. Kolb.

Die Fällung von Thorhydroxyd aus einer reinen Thornitratlösung nimmt Verf. in folgender Weise vor: Die verdünnte, mit wenig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösung von Thornitrat wird mit Ammoniak so weit als möglich neutralisirt und zum Kochen erhitzt. In die heisse Lösung lässt man alsdann so lange tropfenweise und unter gutem Umschütteln Anilin einlaufen, bis in der Flüssigkeit eine deutliche Trübung eintritt, worauf alsbald die Abscheidung des Thorhydroxydes stattfindet. Zum Absitzen des Niederschlages lässt man die Flüssigkeit an einem warmen Orte stehen. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit 50° warmem Wasser gewaschen. Behufs quantitativer Bestimmung wird der gewaschene Niederschlag getrocknet, geglüht und schliesslich gewogen. — Ferner hat sich Verf. aus dem technischen Thorsulfat durch Fällen mit Ammoniak das Hydroxyd und durch Lösen desselben in Salzsäure das Chlorid hergestellt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des letzteren wurde alsdann mit Anilin gefällt. Vor der Fällung mit Anilin wird event. vorhandenes Eisenoxyd oder Ceroxyd mittels schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff reducirt. Zur Trennung des Thors mit Anilin eignet sich am besten die Lösung des Chlorides oder Nitrates. (Journ. prakt. Chem. *1902.* **66**, 59.) δ

Mittheilung über die volumetrische Bestimmung von Kupfer.

Von S. W. Parr.

Die volumetrische Methode für Kupfer, welche vor Kurzem beschrieben worden ist[21]), und bei welcher das Cuprothiocyanat direct mit Permanganat titrirt wird, erst in alkalischer, danach in saurer Lösung, giebt bisweilen eine ungenügende Endreaction. Beim Ansäuern bleibt manchmal etwas Kupfer im Oxydulzustande zurück und bildet Cuprothiocyanat; in dieser Form reagirt das Permanganat langsam auf dasselbe. Diese Schwierigkeit lässt sich leicht durch folgende kleine Modification überwinden: Der gewaschene Niederschlag von Cuprothiocyanat und Asbestbrei wird in das Becherglas zurückgegeben, mit 10 ccm einer 10-proc. Kaliumhydroxydlösung, danach sofort mit 10 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,96) versetzt, und die Titration mit $\frac{n}{1}$-Kaliumpermanganatlösung begonnen, mit welcher man fortfährt, bis die grüne Farbe der überstehenden Flüssigkeit beim Erwärmen bestehen bleibt. Das Erhitzen darf nicht lange dauern, 45—55° sind völlig genügend. Nun giebt man einen geringen Ueberschuss von Permanganat hinzu, $^1/_3$—$^1/_4$ der zur Entstehung der bleibenden Grünfärbung erforderlichen Menge. Man lässt das Gemisch 5 Min. stehen, säuert mit ca. 25 ccm eines Gemisches aus concentrirter Schwefelsäure und Wasser (1 Th. Säure auf 1 oder 2 Th. Wasser, auf mässige Temperatur abgekühlt) an und beendet die Titration bis zur gewöhnlichen Rosafärbung. Die Endreaction ist scharf, und die Resultate stimmen gut überein. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 580.) γ

Beiträge zur Analyse des Eisens.

Von Felix Bischoff.

Verf. bespricht zunächst allgemein die mangelhafte Uebereinstimmung bei Eisenanalysen und im Anschlusse hieran die ungleiche Zusammensetzung des Eisens und die Probenahme. Nachher behandelt er das Laboratorium, dessen Einrichtung etc. Was die Analyse selbst betrifft, so werden die Einwaage, das Gewicht für Einzelbestimmungen und die höchst zulässigen Grenzen der Abweichungen bei den Analysen ausführlich besprochen. Bei den speciellen Bestimmungsmethoden werden einige Modificationen des Verf. angeführt. Die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs nimmt Verf. in der Weise vor, dass er das Eisen mit Kupferchlorid löst, den abfiltrirten Kohlenstoff nach Gattermann mit Sauerstoff verbrennt, und zwar nicht das Gas durch den Apparat drückt, sondern saugt. Die Lösung kann ebenso gut statt in Kupferchlorid in Jod geschehen, für 5,454 g Eisen sind 30 g Jod erforderlich, die Weiterbehandlung des Kohlenstoffrückstandes ist dieselbe wie vorher. Bei der Phosphorbestimmung fällt das Resultat, wenn Jod an Stelle von Salpetersäure genommen wird, etwas zu niedrig aus. Da bei der Manganbestimmung beim Fällen des Eisens immer etwas Mangan mit fällt, schlägt Verf. vor, die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu neutralisiren, die Lösung in einen 3 l-Kolben (mit Marke bei 2 l) zu bringen und letzteren mit einer Luftpumpe zu evacuiren. Der Eisenniederschlag fällt fast manganfrei aus. Man füllt dann auf 2 l auf, lässt absitzen und nimmt 1000 ccm heraus zur Manganbestimmung. Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Trennung von anderen Metallen mit Natronkali und Salpeter geschmolzen, das Kupferoxyd in Salzsäure gelöst und nochmals gefällt. Zur Trennung des Arsens

[18]) D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 1988.
[19]) Trans. *1896.* **69**, 1290.
[20]) Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, S. 9.
[21]) Journ. Amer. Chem. Soc. *1900.* **22**, 685.

vom Kupfer und Bestimmung beider benutzt Verf. die Wedding'sche Methode mit Natriumhypochlorit. — Schwefelbestimmung. Beim Auflösen des Eisens in Kupferchlorid-Chlorammonium wird nur der als Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel durch die Cadmiumlösung oder Bleilösung bestimmt, der sog. organische Schwefel bleibt unberücksichtigt. Verf. empfiehlt folgende Chlormethode: Man löst das Eisen in einem mit Tropftrichter versehenen Rundkölbchen in Salzsäure, leitet die Gase durch einen Liebig'schen Kühler in 2 mit alkalischer Bleilösung gefüllte U-Röhren, hierauf in ein mit grobem chlorsauren Kali und verdünnter Salzsäure und dann in ein mit Natronlauge oder Natriumhypochlorit gefülltes U-Rohr. Zum Schlusse folgt ein Aspirator. Auch bei Weglassung der Bleilösungen erhält man den Gesammtschwefel. Weitere Versuche betreffen den Ersatz des Chlors durch Jod. Man arbeitet mit festem Jod, wäscht mit warmem Wasser, bringt den Filterinhalt in einen Tiegel und schmilzt mit Salpeter und Aetzkali. Verf. titrirt auch den Schwefel, indem er Eisen wie vorher löst, die Gase durch einen Liebig'schen Kühler gehen lässt und in ammoniakalische Silberlösung leitet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, die Silberlösung mit Kochsalz titrirt. „Organischer" Schwefel tritt in Mengen von 0,002—0,013 Proc. der aufgelösten Substanz und in Mengen von 2—50 Proc., in der Regel ca. 25 Proc. des Gesammtschwefels auf. (Stahl u. Eisen *1902*. **22**, 719, 754.) *u*

Eine neue qualitative Prüfung auf Kobalt.

Von J. L. Danziger.

Durch diese neue Prüfungsmethode lässt sich 1 Th. Kobalt noch in 500000 Th. Wasser nachweisen, vorausgesetzt, dass die Lösung farblos oder nur schwach gefärbt ist, was sich durch Verdünnen erreichen lässt. Man verfährt folgendermaassen: Zu etwa 5 ccm mit Salzsäure angesäuerter Lösung giebt man in einem Probirrohre festes Ammoniumthioacetat, CH_3COSNH_4, ein paar Tropfen Zinnchlorürlösung und ein gleiches Volumen Amylalkohol oder ein Gemisch aus Aceton und Aether oder Alkohol und Aether. Das Ganze schüttelt man, und danach lässt man absitzen. Wenn Kobalt zugegen ist, wird die obere Schicht blau gefärbt sein, wobei die Intensität der Färbung von der Menge des vorhandenen Kobaltes abhängt. Es bildet sich die Verbindung $(CH_3COS)_2Co \cdot 2\,CH_3COSNH_4$. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 578.) *γ*

Ueber die Analyse der Gase durch Verbrennung.

Von Walther Hempel.

Da kein Absorptionsmittel für Methan bekannt ist, so ist man für die Bestimmung desselben auf die Verbrennung angewiesen. Drei Methoden sind dafür in Gebrauch: 1. die Verbrennung durch Explosion in einem Eudiometer oder einer Explosionspipette; 2. die Verbrennung in der Platincapillare; 3. die Verbrennung vermittelst des elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes. Bunsen hat gezeigt, dass die Explosionsanalyse nur richtige Werthe giebt, wenn das brennbare Gasgemisch weder zu heftig, noch zu schwach explodirt, weil im ersteren Falle erhebliche Quantitäten von Stickstoff verbrannt werden, während im letzteren Falle unvollständige Verbrennung stattfindet. Ein Zufall hat den Verf. gelehrt, dass die genaue Einhaltung ganz bestimmter Gasmischungen bei allen Verbrennungen nöthig ist. Brennbare Gasgemische können durch ein glühendes Platinrohr oder an einer glühenden Platinspirale vorbeigeführt werden, ohne dass der Gesammtsauerstoff verbraucht wird, wenn das Gemisch an sich nicht explosionsfähig ist. Es ist dies bedeutungsvoll für die Analyse von schlagenden Wettern, wo sehr häufig ganz geringe Quantitäten von Sumpfgas in einem grossen Ueberschusse von Luft zu bestimmen sind. Die Verbrennung mit dem Platinrohre oder der Platincapillare ist nur dann mit Sicherheit eine vollständige, wenn entweder ein sehr grosser Ueberschuss an Sauerstoff vorhanden ist oder das Gas durch Zusatz von Wasserstoff entzündlich gemacht worden ist. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **31**, 445.) *δ*

Ueber die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen.

Von Albert Hesse und Otto Zeitschel.

Zur Bestimmung des Anthranilsäureesters hat E. Erdmann[22]) vorgeschlagen, den Ester aus ätherischen Oelen mit Salzsäure oder Schwefelsäure auszuschütteln, die saure Lösung zu diazotiren und mit β-Naphthol zu titriren. Diese Methode soll der von den Verf. angegebenen[23]) vorzuziehen sein. Letztere haben nun beide Verfahren experimentell verglichen und schliessen aus ihren Versuchen Folgendes: 1. Die Methode von E. Erdmann ist zur Bestimmung von Anthranilsäuremethyester, wenn derselbe in Substanz oder in saurer Lösung vorliegt, wohl zum qualitativen Nachweise geeignet, genügt aber nicht zur quantitativen Bestimmung des Esters in ätherischen Oelen, da die Isolirung des Esters nicht quantitativ ist. 2. In Verbindung mit der von Hesse und Zeitschel angegebenen Methode zur quantitativen Isolirung des Anthranilsäuremethylesters giebt die Erdmann'sche Methode genaue Resultate. 3. Die Erdmann'sche Methode hat nur den einen Vortheil vor der Methode von Hesse und Zeitschel, dass Methylanthranilsäuremethylester nicht mit bestimmt wird, aber die Nachtheile: sie ist, obwohl complicirter als die Methode von Hesse und Zeitschel, nicht quantitativ; insbesondere aber wird in Folge der Einwirkung der starken Säuren auf die Terpene etc. das Oel zu einer weiteren Untersuchung verdorben. 4. Für normale Verhältnisse empfehlen die Verf. daher, an ihrer Methode festzuhalten; nur für die wenigen Fälle, bei denen Methylanthranilsäuremethylester oder eine andere, secundäre oder tertiäre Base neben Anthranilsäuremethylester quantitativ bestimmt werden soll, dürfte es praktisch sein, beide Methoden anzuwenden, in der Weise, dass die Isolirung der Basen nach dem Verfahren von Hesse und Zeitschel vorgenommen und je die Hälfte des Niederschlages nach diesem und nach dem Erdmann'schen Verfahren titrirt wird. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2355.) *β*

[22]) Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 40; D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 24.
[23]) Chem.-Ztg. Repert. *1901*. **25**, 79; D. chem. Ges. Ber. *1901*. **34**, 296.

Apparat zur Bestimmung von Mineralöl in einem Gemische aus Mineralöl und vegetabilischen Oelen.

Von R. F. Young und B. F. Baker.

In den Hals eines Erlenmeyerkolbens ist ein Glasrohr eingeschliffen, welches ca. 60 ccm Flüssigkeit fasst und in $^1/_{10}$ ccm getheilt ist. Man bringt 50 ccm des zu untersuchenden Oeles in den Kolben, giebt überschüssige alkoholische Kalilauge zu und verseift das Oel durch Erhitzen auf dem Wasserbade in gewöhnlicher Weise am Rückflusskühler oder an einer langen Glasröhre, welche ebenfalls eingeschliffen sein kann. Wenn die Verseifung ganz beendet ist, wird auf die Flasche das eingeschliffene graduirte Rohr aufgesetzt und Wasser zugegeben, bis das unverseifte Oel in das graduirte Rohr steigt. Das Oelvolumen wird dann abgelesen: es ist $\frac{\text{Oelvolumen im Rohr}}{50} \cdot 100$ = Proc. Mineralöl in der Probe. (Chem. News *1902*. **86**, 51.) *γ*

Eine neue Methode zur angenäherten Bestimmung der Harnsäure im Harn.

Von Julius Rudisch und Leopold Boroschek.

Von den Verf. wurde gefunden, dass bei gewöhnlicher Temperatur 100 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von Natriumsulfit ungefähr 1 g Silberchlorid auflösen. Durch Zusatz der Sulfit-Silberlösung zu einer durch Natriumcarbonat stark alkalisch gemachten Lösung von Harnsäure wurde gefunden, dass alle Harnsäure als fast weisser, flockiger Niederschlag ausfiel, welcher sich nach mehreren Minuten absetzt und leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden kann. Dieser Niederschlag löst sich in beträchtlichem Maasse in kaltem Wasser, ist aber praktisch unlöslich in verdünnten Natriumcarbonatlösungen. Aus den Analysen des Niederschlages ergab sich das Verhältniss des Silbers zum Stickstoff wie 1 Atom Silber zu 1 Mol. Harnsäure. Der Niederschlag hat höchst wahrscheinlich die Zusammensetzung $AgC_5H_3N_4O_3$. Wenn die Sulfit-Silberlösung zu Harn gesetzt wird, welcher mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht ist, so bildet sich ein gelblich-weisser flockiger Niederschlag, der sich nach wenigen Minuten absetzt und leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden kann. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 562.) *γ*

Bemerkungen zu der von Riegler angegebenen Harnsäurereaction.

Von Rosenberg.

Verf. weist darauf hin, dass diese Reaction nur eine unwesentliche Modification einer von ihm bereits 1890 angegebenen, auf der Reduction von Phosphorwolframsäure beruhenden, sei. Die Einwände, die er damals gegen die Specificität seiner Reaction hervorgehoben hatte, nämlich die Beeinflussung durch eine ganze Anzahl anderer reducirender Substanzen, gelten entgegen Riegler's Angaben auch für dessen Reagens, wie einige Versuche, u. a. mit Blutserum und Traubenzucker, zeigten. (Wiener med. Bl. *1902*. **25**, 480.) *sp*

Unterscheidung von α- und β-Naphthol.

Von A. Jorissen.

Viel besser als die von den verschiedenen Pharmakopöen vorgeschlagenen Reactionen soll sich nachstehende zur Unterscheidung von α- und β-Naphthol eignen: Eine Probe des zu prüfenden Naphthols wird in einem Reagensglase mit 2 ccm einer Jodjodkaliumlösung (von der Concentration des allgemein verwendeten Alkaloidreagens) und einem Ueberschusse einer wässerigen Natronlauge versetzt. β-Naphthol giebt hierbei eine nicht gefärbte, klare Flüssigkeit, während α-Naphthol eine stark violette, trübe Flüssigkeit liefert. Enthält das β-Naphthol α-Naphthol, so erhält man nach Zusatz des genannten Reagens eine schwächer oder stärker violett gefärbte Flüssigkeit. (Ann. Chim. anal. appliq. *1902*. **7**, 217.) *st*

Zur Theorie der maassanalytischen Indicatoren. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1902*. **40**, 841.)

Neue Apparate bei der Wasseranalyse. Von George Edward Thomas u. Clarence A. Hall. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 535.)

Ueber die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs. Von Erwin Rupp und Albert Schied. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2191.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber die refractometrische Methode der Fettbestimmung in Milch nach Wollny.

Von S. Hals und H. Gregg.

Im Auftrage des Königl. norwegischen Ackerbauministeriums unterwarfen die Verf. die refractometrische Methode von Wollny einer eingehenden Prüfung, um ihre praktische Anwendung für die Fettbestimmungen an den staatlichen Milchcontrolanstalten, wo die butyrometrische Methode von Lindström neben der Gerber'schen zur Zeit verwendet wird, zu untersuchen. Es wurden zahlreiche vergleichende Bestimmungen zwischen der Adam'schen gewichtsanalytischen Methode und der oben genannten Methode ausgeführt. Gleichzeitig wurde die Wollny'sche Methode unter Anwendung der von Naumann vorgeschlagenen Reagentien und Mengenverhältnisse geprüft. Aus den Analysenresultaten geht hervor, dass die refractometrische Methode nach der Wollny'schen Vorschrift im Grossen und Ganzen sehr genaue Resultate liefert. Für sämmtliche Proben liegen die Differenzen zwischen der Adam'schen und Wollny'schen Methode innerhalb +0,09 und —0,007 Proc. In Vollmilch erhält man durchschnittlich etwas zu niedrige Resultate, im Mittel —0,003 Proc., in entrahmter oder stark gemischter, also fettarmer Milch sind die Resultate fast vollständig genau. Naumann's Abänderung der Wollny'schen Vorschrift gab in 3 Fällen genau dieselben Werthe wie Adam's Methode, in allen anderen Fällen aber etwas zu hohe Resultate. In abgerahmten und stark gemischten Milchproben giebt die Naumann'sche Vorschrift ungenaue, zu hohe Resultate, und dieselbe muss daher für diese Milchsorten als weniger geeignet bezeichnet werden. Die Verf. haben ferner festgestellt, ob der Fettgehalt, refractometrisch bestimmt, durch längeres Aufbewahren der Milch sich ändert; die Proben wurden 3—5 Wochen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur theils mit, theils ohne Conservirungsmittel aufbewahrt. Diese Untersuchungen zeigten, dass sämmtliche Milchproben nach 3—5 Wochen etwas weniger Fett ergaben als bei der ursprünglichen Bestimmung. Die Unterschiede der ursprünglichen und späteren Untersuchungen machen 0,00—0,04 Proc. aus. Die Bestimmungen nach Naumann's Methode zeigten ein ähnliches Resultat. Ueber die Ursache der Abnahme des Fettgehaltes, ob der Fettgehalt wirklich abnimmt, oder ob Stoffe durch das Aufbewahren der Milch sich bilden und das Lichtbrechungsvermögen der Aetherfettauflösung beeinflussen, können sich die Verf. nicht äussern. Obwohl die refractometrische Methode der Fettbestimmung in Milch für die praktische Milchcontrole genügend genaue Resultate giebt, halten die Verf. die Methode für Massenuntersuchungen zu umständlich, um die butyrometrische Methode von Gerber u. A. ersetzen zu können. (Milch-Ztg. *1902.* **31**, 433.) *ω*

Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln durch die Farbreaction mit Eisensalzen.

Von Henri Taffe.

Verf. empfiehlt zur Extraction der Salicylsäure aus Nahrungsmitteln die Verwendung von Petroläther (D<0,700) allein, der natürlich durch Destillation von den höheren Homologen der Fettreihe, welche schwieriger verdampfen, befreit ist. Der Petroläther hat vor gewöhnlichem Aether oder solchen enthaltenden Gemischen den Vorzug, gleichzeitig mit der eventuellen Salicylsäure nicht die aus Kochsalz durch Ansäuern des Nahrungsmittels frei gemachte Salzsäure mit fortzunehmen, wenn das Nahrungsmittel ein gesalzenes Fleisch, z. B. eine Fischconserve, ist. Die im Ueberschusse vorhandenen freien Mineralsäuren vermindern, wie man weiss, die Intensität der Farbe des Ferrisalicylates und in Folge dessen die Empfindlichkeit des Nachweises des gesuchten Antisepticums. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 701.) *γ*

Salicylsäure in Naturweinen.

Von Desmoulières.

Verf. bestätigt, dass in Naturweinen, ferner in Trauben, Erdbeeren und Himbeeren kleine Mengen Salicylsäure vorkommen, die jedoch nicht mehr als 0,0005—0,0020 g in 1 l betragen, also 10 mal weniger als die üblichen minimalen Zusätze. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **19**, 1408.) *λ*

Die schweflige Säure des Bieres.

Von Eduard Jalowetz.

Durch vielfache Untersuchungen von Herz u. A. ist bereits nachgewiesen, dass schweflige Säure in den meisten Bieren vorhanden ist. Verf. hat weitere Untersuchungen hierüber unternommen, deren Ergebnisse, kurz zusammengefasst, folgende sind: 1. Bei 1-stündigem Kochen geschwefelten und abgelagerten Hopfens mit Würze in den in der Praxis üblichen Mengen findet eine Vermehrung der schwefligen Säure der Würze nicht statt; im abgelagerten Hopfen ist die schweflige Säure als Sulfit vorhanden. Frisch geschwefelter Hopfen giebt an kochende Würze schweflige Säure in sehr geringer Menge ab. 2. Die Verwendung von Sulfiten in der Brauerei und die Verarbeitung geschwefelten Malzes bewirkt eine Vermehrung der schwefligen Säure des Bieres. 3. Bei der Gährung von Würzen und Zuckerlösungen im Laboratorium wurde während der Hauptgährung eine Zunahme und in der Nachgährung eine Abnahme der vorher gebildeten schwefligen Säure beobachtet, doch sind auch Fälle bekannt, in denen keine Zunahme zu bemerken war. In der Praxis konnte in 3 verschiedenen Brauereien eine nennenswerthe Zunahme der schwefligen Säure bei der Gährung nicht beobachtet werden; die Ursache dieser von denen Pfeifer's abweichenden Beobachtung ist jedenfalls in der Art der Gährung oder in sonst bis jetzt nicht näher festgestellten Umständen zu suchen. — Ferner hat Verf. noch nachgewiesen, dass ein Theil der schwefligen Säure aldehydschweflige Säure ist. Wenn auch ihre Menge gering ist, so wird man dennoch bei der Beurtheilung der Menge an schwefliger Säure in einem Biere auf die Anwesenheit von gebundener schwefliger Säure neben freier Rücksicht nehmen müssen, da ja, wie bekannt, die Rolle der freien schwefligen Säure von derjenigen der aldehydschwefligen Säure sehr verschieden ist. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Mitth. Oesterr. Versuchsst. Brauerei u. Mälzerei, Wien, *1902*, Heft X.) *c*

Ueber die Wirkung des Einlegens von Fleisch in verschiedene Salze.

Von Kuschel.

Um die Veränderungen, welche Fleisch durch Liegen in festen Conservirungsmitteln erfährt, zu erkennen und hierdurch die etwaigen Bedenken gegen solche Verfahren beurtheilen zu können, hat Verf. Fleisch in Stücken von je 150 g in die Substanzen eingelegt, 8 Tage bei verschiedenen Temperaturen gehalten, dann in aus dem Inneren entnommenen Proben die Aufnahme von Conservirungsmittel und den Wasserverlust bestimmt. Er fand in 100 Th. Kernsubstanz nach Verweilen bei I ca. 4°, II ca. 18°, III 37°:

	Borax	Borsäure	Natriumsulfit	Salpeter	Kochsalz
I.	1,76	3,00	5,82	8,35	15,69
II.	1,67	3,85	8,93	13,95	15,87
III.	3,53	5,14	16,26	21,45	15,45

(Arch. Hyg. *1902.* **43**, 135.) *sp*

Nachweis von Gelatine und Gelose in Confitüren.

Von A. Desmoulières.

Um in Confitüren Gelatine nachzuweisen, versetzt man 20 g des Untersuchungsobjectes allmälich mit 100 ccm 90-proc. Alkohol und giesst die über dem die Gelatine enthaltenden Niederschlage stehende Flüssigkeit nach 3-stünd. Stehen ab. Ein Theil des Niederschlages wird mit Aetzkalk erhitzt, wobei bei Gegenwart von Gelatine Ammoniak entweicht. Die Hauptmenge des Niederschlages wird unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und ein Theil der Lösung mit einigen Tropfen einer Gerbsäurelösung, eine zweite Probe mit einigen Tropfen einer Pikrinsäurelösung versetzt. Mit beiden Reagentien giebt Gelatine einen Niederschlag. Das früher zur Identificirung der Gelose, eines aus Meeralgen gewonnenen Productes, dienende Verfahren gründet sich auf die Isolirung von Diatomeen, besonders von Arachnoidiscus japonicus, welche bei der Dialyse der Confitüren in der Membran zurückbleiben und nach der Zerstörung des übrigen Filterinhaltes mikroskopisch nachgewiesen wurden. Da in letzter Zeit eine filtrirte Lösung der Gelose Verwendung finden soll, so lässt obige Methode beim Nachweise eines Gelose-Zusatzes im Stich, und Verf. schlägt daher nachstehende Arbeitsweise vor: 30 g Confitüren werden in einer 250 ccm-Schale mit 10 ccm Wasser versetzt und unter Umrühren einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die flüssige Mischung versetzt man allmälich mit 150 ccm 95-proc. Alkohol und entfernt nach 12-stünd. Stehen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch Abgiessen. Nachdem man zu dem Niederschlage 50 ccm Wasser hinzugesetzt hat, wird der Schaleninhalt unter Umrühren einige Minuten zum Kochen erhitzt, alsdann, um die Pektinstoffe abzuscheiden, Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt und das Ganze noch einmal 2—3 Minuten lang gekocht. Jetzt colirt man die Mischung durch Leinwand, versetzt das klare Filtrat mit einer Oxalsäurelösung, bis dasselbe neutral oder nur noch schwach alkalisch ist, dampft hierauf die Flüssigkeit bis auf 50 ccm ein, filtrirt durch einen erwärmten Trichter und engt das so erhaltene Filtrat auf 7—8 ccm ein. Enthielten die Confitüren Gelose, so erstarrt das conc. Filtrat beim Erkalten zu einer Gallerte. Sollten die Confitüren gleichzeitig Gelatine enthalten, so wird diese nach dem ersten Eindampfen der von Pektinstoffen befreiten Flüssigkeit auf 50 ccm mit 2 ccm Formalin abgeschieden, wobei man zur Trockne eindampft und den die Gelose enthaltenden Rückstand mit 50 ccm Wasser unter Kochen aufnimmt und durch Filtration in der Wärme von dem gelatinehaltigen Niederschlage trennt. (Ann. Chim. anal. appliq. *1902.* **7**, 201.) *st*

6. Agricultur-Chemie.

Ueber den Einfluss des Kainits als Düngemittel auf die Keimung und das Wachsthum verschiedener Nutzpflanzen.

Von C. Ennenbach.

Zuerst wurde von dem Verf. die Beeinflussung der Keimung mehrerer Samensorten durch einfache Kainitlösungen von verschiedener Stärke beobachtet; hierbei zeigte sich, dass eine stärkere Kainitlösung wie durchschnittlich in der Höhe von etwa 2:100 unbedingt einen schädlichen Einfluss auf die Keimung ausübt, sowie dass Kainit im Allgemeinen

die Keimung verzögernd beeinflusst. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die schädliche Eigenschaft des Kainits durch seinen Gehalt an Chlormetallen herbeigeführt wird; die Versuche bestätigten diese Annahme. Der ungünstige Einfluss, den Kainit auf die Keimung ausübt, wird durch dessen Gehalt an Chlormetallen, insbesondere von Chlornatrium verursacht. Verf. stellte weiter Culturversuche an, um festzustellen, wieviel Kainit noch in Lösung von den verschiedenen Pflänzchen vertragen wird, und welches die für das Wachsthum günstigste Concentration der Lösung ist. In Kainitlösungen fand ein Wachsthum nur statt bis zu einer Concentration von etwa 0,8:100. Die für die Pflanzen günstigste Zusammensetzung ergab ein Nährsalz von 100,0 g Kainit, 15,0 g Ammoniumnitrat und 15,0 g Calciumphosphat; als günstigstes Lösungsverhältniss erwies sich ein solches von 1,5—2,0 g Salz zu 1000 Wasser. Eine Umrechnung dieser Zahlen auf praktische Verhältnisse zeigt, dass die bei der Düngung gebräuchlichen Kainitmengen bei Weitem nicht so hoch sind, dass eine schädliche Wirkung durch das Kochsalz zu befürchten wäre. Weiter zeigten die Versuche, dass ein einseitiger Chlornatriumzusatz eher von schädlicher Wirkung ist, als der Zusatz eines Gemenges von Chlornatrium mit anderen Salzen, die für die Ernährung vortheilhaft sind. Vergleiche der Assimilationsthätigkeit einiger Kainitpflanzen mit derjenigen von ungedüngten Pflanzen zeigten, dass die Kainitpflanzen mehr Stärke als die ungedüngten producirt hatten. (Landw. Jahrb. *1902*. **30**, Erg.-B. III, 1.) ω

Krankheiten der Rübe.

Von Briem.

Die im abnormen Frühjahre 1902 gemachten Erfahrungen bestätigen abermals, dass Pilze, Bakterien etc. nur geschwächte Rüben schädigen, dass es also vor Allem gilt, kräftige, nicht zu Erkrankungen disponirte Sorten zu züchten, wozu auch gute Bodenbearbeitung und rationelle Düngung und Pflege gehören, die den Localverhältnissen anzupassen sind. (Centralbl. Zuckerind. *1902*. **10**, 841.) λ

Der Rübenschädiger Eurycreon sticticalis.

Von F.

Dieser Kleinschmetterling tritt in Südrussland wieder in grossen Mengen auf, wird aber durch einen parasitischen Pilz, Microclossia prima, nach Art der sogen. Seidenraupen-Krankheit, massenhaft vernichtet und dürfte daher nicht mehr so gefährlich werden. (Centralbl. Zuckerind. *1902*. **10**, 909.) λ

Samengewinnung aus Rüben.

Von Dziegelowski.

Um die Samengewinnung (die in Europa zwei Jahre erfordert) zu beschleunigen, sandte Verf. einjährige Samenrüben nach Egypten, wo sie anscheinend, ohne in winterlichen Ruhestand zu verfallen, sofort Samentriebe produciren und Samen bringen. Weitere Nachrichten sollen folgen. (Blätt. Rübenbau *1902*. **9**, 170.) λ

Zuckerfütterung, Rüben- und Blätter-Trocknung.

Von Lehmann.

Zucker als Futtermittel hat sich hervorragend für Schweine bewährt, bei denen er in hohem Grade mastbeschleunigend und lebendgewichtproducirend wirkt; bei anderen Thieren ist dies weniger der Fall. Mit Gerste wird Zucker wohl stets concurriren können, mit Mais nur bei theureren Preisen; zu wünschen wäre eine Vereinfachung der Denaturirung, die, für alle Zwecke entsprechend, mit höchstens 2 Proc. Russ oder Holzkohle erfolgen könnte. — Rüben lassen sich in rentabler Weise ebenso wie Schnitzel trocknen, was auch bei schlechten Zuckerpreisen fortgesetzten unveränderten Rübenbau ermöglicht; dasselbe gilt für Blätter, die aber kein Handelsfutter sein, sondern in jeder Wirthschaft direct verfüttert werden sollten, um Kali, Phosphorsäure, Stickstoff etc. zu bewahren. Säuberlich stimmt mit Lehmann durchaus überein, namentlich auch betreffs des Trocknens der Rübe bei schlechten Preisen und der unveränderten Erhaltung des Rübenbaues. Köhler berichtet über Rentabilität der Zuckerfütterung auch bei Rindvieh und besonders bei Milchvieh. — Roessiger stellt fest, dass schon 1887 die Fabrik Wevelinghofen, wo Büttner-Meyer ihre erste Anlage machten, nachwies, dass auch Rüben mit bestem Erfolge getrocknet werden können; aus solchen Trockenschnitten kann man in der Diffusion direct Säfte von 45° Bx. abziehen. (D. Zuckerind. *1902*. **27**, 1094.) λ

Stroh als Futtermittel.

Von Fr. Lehmann.

Verf. theilt mit, dass er Versuche gemacht hat, Stroh und andere Stoffe zu Nährmitteln für das Vieh umzugestalten, um so mehr Land für den Getreidebau zu gewinnen. Rauhfutterstoffe aller Art lassen sich nach Ansicht des Verf. höher verdaulich machen; Stroh kann in ein Futtermittel verwandelt werden, welches je nach der Menge der Reagentien und der Intensität ihrer Einwirkung die Verdaulichkeit von Kraftfutterstoffen, von Kleie oder mindestens Wiesenheu besitzt. Im Stroh, in allen schlechten Rauhfutterstoffen bis zu dem als Futter mehr vorgeschlagenen als benutzten Reisig hinab liegen gewaltige Mengen von Nährstoffen brach, die nur deshalb nicht ausgenutzt werden, weil sie mit einem so grossen Ballastmaterial gefüttert werden müssen, dass die Thiere grössere Mengen davon nicht aufnehmen können. Verf. hat folgendes Verfahren ausgearbeitet: Strohhäcksel wird mit seinem doppelten Gewicht Wasser, worin 2—3 Proc. vom Strohgewichte Aetznatron aufgelöst sind, gut durchgemischt, dann in einem geeignet construirten Kessel etwa 6 Std. erhitzt und einem Drucke von 4—5 at ausgesetzt. Je nach Variirung der einzelnen Momente erhält man etwas verschiedene Producte. Das aufgeschlossene Stroh ist nun zum Consum fertig und kann unmittelbar verfüttert werden. Es enthält 30 Proc. Trockensubstanz, ist in Halm und Knoten weich und wird von Rindern und Schafen begierig gefressen. Die Reaction ist schwach alkalisch, doch kann der Process bis zur völligen Neutralisirung des Alkalis, auch bis zum Auftreten freier Säuren geleitet werden. Die Verdaulichkeit des aufgeschlossenen Strohes wurde durch Thierversuche festgestellt. In 100 Th. der organischen Substanz waren verdaulich: Haferstroh 42,01 Proc., Aufschliessung A. 60,48, Aufschliessung B. 58,01 und Aufschliessung C. 56,14 Proc. Die Nährstoffe der verdaulichen organischen Substanz sind in allen Fällen fast ausschliesslich Rohfaser und stickstofffreie Extractstoffe, also Kohlenhydrate im Sinne der Ernährungslehre. Auch Mastversuche und Fütterungsversuche mit Milchkühen wurden angestellt; die Thiere erhielten $^1/_2$ Jahr grosse Mengen aufgeschlossenes Stroh, ohne dass irgend welche Verdauungsstörungen eintraten. Die Aufschliessversuche wurden auch in grossen Dimensionen in einer Strohfabrik ausgeführt, und es konnten mit gutem Erfolge in Kugelkochern 10—12 dz, eine Menge, die für 100 Stück Grossvieh als Tagesration dient, zubereitet werden. (D. landw. Presse *1902*. **29**, 445.) ω

Zur physiologischen Bedeutung des Calciums in der Pflanze. Von P. Bruch. (Landw. Jahrb. *1902*. **30**, Erg.-B. III, 127.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber Gallogen.

Von Ad. Engelbrecht.

Unter dem geschützten Namen Gallogen wird als neues Darmadstringens die schon lange bekannte Ellagsäure empfohlen, die bisher eine therapeutische Verwendung nicht gefunden hatte. Sie wird von der Firma Dr. A. Heinemann-Eberswalde nach einem patentirten Verfahren aus den Dividivi-Schoten dargestellt und als ein gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver in den Handel gebracht. Sie ist unlöslich in allen Lösungsmitteln saurer oder neutraler Natur, löslich dagegen in alkalischen Flüssigkeiten. Das Mittel ist demnach unschädlich und indifferent, bis es sein Wirkungsfeld, den alkalischen Darm, erreicht hat. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 580.) s

Identitätsreaction des Apomorphins.

Von A. Wangerin.

Gegenüber Uranacetatlösung verhalten sich Morphin- und Apomorphinlösungen verschieden. Erstere werden dadurch hyacinthroth bis orangegelb gefärbt. Dagegen ruft Uranacetatlösung (Uranacetat 0,3 g, Natriumacetat 0,3 g, Wasser 100 ccm) in Apomorphinlösungen einen braunen Niederschlag hervor, der beim Stehen nachdunkelt. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 588.) s

Ueber das Ceylon-Zimmtöl.

Von H. Walbaum und O. Hüthig.

Zur Vervollständigung der Kenntnisse von der Zusammensetzung des Ceylon-Zimmtöles war eine nähere Untersuchung namentlich der niedriger als Zimmtaldehyd siedenden Antheile dieses Oeles erforderlich. Die Verf. haben ausser Zimmtaldehyd noch folgende chemischen Verbindungen im Ceylon-Zimmtöle mit Bestimmtheit nachgewiesen: 1. Methylamylketon, 2. Pinen, 3. Phellandren, 4. Cymol, 5. Benzaldehyd, 6. Linalool, 7. Caryophyllen, 8. Cuminaldehyd, 9. Eugenol. Als sicher kann ferner das Vorkommen eines höheren Aldehydes der Fettreihe (Nonylaldehyd) gelten. Ausserdem sind Furfurol, Hydrozimmtaldehyd und Isobuttersäure in Esterform (vielleicht an Linalool gebunden) als Bestandtheile des Oeles wahrscheinlich gemacht. Ausser den hier genannten Bestandtheilen des Oeles kommen aber noch andere, sehr charakteristische Körper in demselben vor, deren die Verf. noch nicht habhaft werden konnten; sie beabsichtigen daher, die Untersuchung fortzusetzen. (Journ. prakt. Chem. *1902*. **66**, 47.) δ

Aetherisches Oel von Asarum arifolium.

Von E. R. Miller.

Untersucht waren bisher das ätherische Oel von Asarum europaeum und das von Asarum canadense. Verf. stellte nun dar und untersuchte das ätherische Oel aus der Wurzel und dem Wurzelstocke von Asarum arifolium, einer amerikanischen Pflanze, welche auch neuerdings als Hexastylis arifolia als eigene Gattung betrachtet worden ist. Das frisch bereitete ätherische Oel ist farblos, schwach linksdrehend, vom spec. Gew. 1,06 bei 15°. Der Hauptbestandtheil desselben ist Safrol $C_{10}H_{10}O_2$; ausserdem enthält es Asaron $C_6H_2 < {C_3H_5 \atop (OCH_3)_3}$, welches bisher nur aus Asarum europaeum, aus Blättern von Piper angustifolium und aus dem Rhizom von Acorus Calamus erhalten worden war. Ferner wurden

isolirt Eugenol, Methyleugenol, Methylisoeugenol und in sehr kleiner Menge ein Phenol von bis jetzt unbekannter Zusammensetzung und eine optisch active Verbindung, die wahrscheinlich ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ ist. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 371.) *s*

Die Werthbestimmung der Ipecacuanhawurzel.

Von G. Frerichs und N. de Fuentes Tapis.

Die Ipecacuanhawurzel enthält 3 Alkaloide: Emetin $C_{30}H_{44}N_2O_4$, Cephaëlin $C_{28}H_{40}N_2O_4$ und Psychotrin von bisher unbekannter Zusammensetzung. Eine Werthbestimmung der Ipecacuanhawurzel hat sich demnach zu gründen auf die Bestimmung der Menge, in der diese 3 Alkaloide vorhanden sind. Im vorliegenden Theile ihrer Arbeit geben die Verf. zunächst eine Uebersicht über die bisher zur Werthbestimmung angewendeten Methoden. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 390.) *s*

Ueber Elemi.

Von A. Tschirch und J. Cremer.

In einer umfangreichen Arbeit berichten die Verf. über die Untersuchung von 5 Elemi-Arten, nämlich: 1. und 2. Manila-Elemi weich und Manila-Elemi hart von Canarium commune, einer besonders auf den Philippinen einheimischen Burseracee. 3. Yucatan-Elemi von Amyris elemifera, einem Baume an der ganzen Küste Yucatans. 4. Afrikanisches Elemi (Kamerun-Elemi) von Boswellia freriana, einem Baume, welcher westlich vom Cap Guardafui vorkommt. 5. Brasilianisches Protium-Elemi (Almessega-Elemi) von Almessega branca. Dieser Baum kommt hauptsächlich in den Staaten Goyez, Minas, S. Paulo und Rio de Janeiro vor. Es würde zu weit führen, auf die Einzelheiten der Untersuchung einzugehen. Erwähnt sei die interessante Feststellung, dass alle diese Elemi-Arten, obgleich die Stammpflanzen nicht einer Gattung, ja nicht einmal einer Familie angehören, eine Körperklasse, die Amyrine, gemeinsam enthalten. Diese Amyrine sind Gemische zweier isomerer Alkohole der Formel $C_{30}H_{50}O$. Das Manila-Elemi enthält krystallisirte α-Manila-Elemisäure $C_{37}H_{56}O_4$, welche bei 215° schmilzt, und amorphe β-Manila-Elemisäure $C_{44}H_{80}O_4$ vom Schmp. 75—76°, einen Bitterstoff Bryoidin $C_{21}H_{42}O_3$ vom Schmp. 135,5° und Maneleresen $C_{15}H_{30}O$. Das Yucatan-Elemi enthält neben den Amyrinen Yuceleresen $C_{28}H_{44}O$, und das brasilianische und afrikanische Elemi enthalten neben den Amyrinen amorphe Afelemisäure $C_{44}H_{90}O_4$ vom Schmp. 97 bis 98° und Afeleresen $C_{30}H_{50}O_2$. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 293.) *s*

Beiträge zur Kenntniss der Sarsaparillwurzeln. Von C. Hartwich. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 325.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Aminosäuren als Nährstoffe für niedere Pflanzen.

Von O. Emmerling.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass nicht alle Aminosäuren von gewissen Schimmelpilzen als Stickstoffquelle benutzt werden können, dass sich selbst sehr nahestehende Körper sehr verschieden verhalten, und dass die Pilze selbst auch unter einander grosse Verschiedenheit zeigen. Besonders hervorzuheben ist, dass von α- und β-Aminosäuren nur die ersteren Nährsubstanzen sind, aber auch nicht für alle Pilze; dagegen wachsen die bisher untersuchten Schimmelpilze sämmtlich auf der γ-Aminobuttersäure, während die α-Säure nur ein schlechter Nährstoff ist. *i*-Leucin und Tyrosin bewirken nur sehr spärliches Wachsthum, und wenn man auf den Lösungen dieser letzteren häufig Pilzwucherungen beobachtet, so ist anzunehmen, dass Verunreinigungen vorliegen. — Von aromatischen Aminosäuren ist die α-Pyrrolidincarbonsäure meist günstig, vielfach auch Phenylalanin. Ein ganz bemerkenswerthes Beispiel für das verschiedene Verhalten von α- und β-Verbindungen bieten das (jüngst von E. Fischer und Leuchs synthetisch dargestellte) Serin, die α-Amino-β-oxypropionsäure, und das Isoserin, die β-Amino-α-oxypropionsäure. Ersteres ist für Schimmelpilze ein ausgezeichneter Nährstoff, letzteres veranlasst selbst nach langer Zeit keine Spur von Wachsthum. (D. med. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2289.) *β*

Untersuchungen über die Arten der Ausnutzung des ternären Kohlenstoffs durch die Vegetabilien und Mikroben. 3. Mittheilung.

Von P. Mazé.

Nachdem in der zweiten Mittheilung gezeigt war, dass der Pilz Eurotiopsis Gayoni den Invertzucker ausnutzt, indem er ihn zunächst in Alkohol verwandelt, wird jetzt die Art der Assimilation von Glycerin und Milchsäure, welche dieser Pflanze gleichfalls als Kohlenstoffnahrung dienen können, untersucht. Die Verhältnisse der verbrauchten Nahrungsmenge, der Gewichtszunahme des Pilzes, des Sauerstoffverbrauches und der Kohlensäureabgabe führen zu der Ansicht, dass Glycerin zunächst unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff oxydirt wird; das Oxydationsproduct konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Für die Assimilation der Milchsäure wird Bildung von Acetaldehyd wahrscheinlich, entweder direct oder unter intermediärer Bildung von Aethylalkohol. (Ann. de l'Institut Pasteur *1902.* **16**, 433.) *sp*

Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.

(IV. Mittheilung.[24])

Von L. Brieger und G. Diesselhorst.

Die Verf. haben die an den Spitzen und Schneiden der Giftpfeile der Wapogorra (welche in der Ulunga-Ebene im Südwesten von Deutsch-Ostafrika wohnen) befestigten harten, schwarzen Giftmassen untersucht. Dieses Gift ist ein Herzgift, von der gleichen Wirkung wie die Digitalis, eine Eigenschaft, welche dasselbe mit allen bisher untersuchten ostafrikanischen Pfeilgiften theilt. Die Verf. isolirten zwei krystallinische Glykoside vom Schmelzp. 185—187° (wasserfrei, bei 110° getrocknet) bezw. 175—181°, welche beide giftig sind, ausserdem noch aus der Mutterlauge ein amorphes, stark hygroskopisches Glykosid. — In einer Tabelle sind dann die bisher bei der Untersuchung von Pfeilgiften aus Deutsch-Ostafrika ermittelten Thatsachen zusammengestellt. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2357.) *β*

Ueber die Synthese der Hippursäure im Thierkörper.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von G. Bashford und W. Cramer.

Die früheren Autoren hatten bei ihren Untersuchungen ganz übersehen, dass sie, falls die Synthese der Hippursäure aus Benzoësäure und Glykokoll ein Vorgang mechanisch-chemischer Natur war, in der intacten, so fein construirten Niere ein viel vollkommeneres Werkzeug zur Herstellung von Hippursäure in der Hand hatten, als in der zerstörten, so dass die in Bezug auf Hippursäurebildung negativen Resultate, die sie bei der zerstörten Niere erhielten, möglicherweise auf rein mechanische Ursachen beruhen konnten. Die Verf. versuchten, diese Fehlerquelle dadurch zu umgehen, dass sie den Nierenbrei und das mit Benzoësäure und Glykokoll versetzte Blut unter gelinden Druck setzten. Aus 0,75 g Glykokoll und 1,22 g benzoësaurem Natrium wurden 0,07 g Krystalle erhalten, welche die schön ausgebildeten Formen der Hippursäurekrystalle zeigten. Die Verf. schliessen aus ihren Versuchen, dass die Hippursäurebildung nicht als eine Function des Zelllebens der Niere angesehen werden kann. Auch der Einwand, dass zwar das Nierengewebe zerstört, das Protoplasma dagegen noch lebend sei und der Process auf die Lebensthätigkeit des Protoplasmas zurückgeführt werden müsse, wurde durch diese Versuche widerlegt. Die Verf. sind demnach der Ansicht, dass der Process ein durch einen Bestandtheil der Niere veranlasster Vorgang chemischer Natur ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 324.) *ω*

Ueber die Umwandlung des Adenins im thierischen Organismus.

Von Arthur Nicolaier.

Die nach Eingabe von Adenin in den Nieren von Ratten abgelagerten Concremente enthalten, wie Verf. schon früher[25]) kurz mittheilte, 6-Amino-2,8-dioxypurin. Diese Substanz stimmt in vielen Eigenschaften mit der Harnsäure überein, besonders bezüglich der Löslichkeit in Alkalien und Ammoniak, Beschaffenheit und Löslichkeit der Baryum- und Silbersalze, Auftreten der Murexidreaction. Sie unterscheiden sich wesentlich im Verhalten gegen Säuren und im Stickstoffgehalte. Immerhin ist es möglich, dass das Aminooxypurin auch im menschlichen Organismus unter pathologischen Verhältnissen vorkommt und bisher für Harnsäure gehalten wurde. Mit diesbezüglichen Untersuchungen ist Verf. noch beschäftigt. (Ztschr. klin. Med. *1902.* **45**, 359.) *sp*

Zur Physiologie der Glykogenbildung.

Von Oscar Simon.

Verf. stellte von Neuem Versuche über die Glykogenbildung aus Leucin an, welche ergaben, dass, entgegen den Angaben Cohn's, weder aus dem durch Pankreasverdauung, noch aus dem durch Säurespaltung aus Caseïn gewonnenen Leucin im Thierkörper Glykogenbildung stattfindet. Dieses Resultat erscheint in hohem Grade befremdlich, da Verf. im Leucin zum Mindesten einen indirecten Glykogenbildner im Sinne Cremer's vermuthete, als welcher sich Asparaginsäure und kohlensaures Ammonium erwiesen. Aus den Versuchen des Verf. geht aber zur Evidenz hervor, dass Leucin weder directer, noch indirecter Glykogenbildner ist. Es ist zu bedenken, ob damit auch die Leucintheorie des Eiweisszuckers beim schweren Diabetes und beim Phlorhizinthier erschüttert wird. Dem Verf. scheint es gewagt, einen solchen Schluss zu ziehen. Auf dem Wege der Verfütterung ist die Frage der Zuckerbildung aus Leucin nicht zu entscheiden. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 315.) *ω*

Ueber durch Pressung gewonnenen Zellsaft des Bacillus pyocyaneus nebst einer kurzen Mittheilung über die Einwirkung des Druckes auf Bakterien.

Von Paul Krause.

Ein nach der Methode von Buchner und Hahn gewonnener Presssaft enthält meist noch einige entwickelungsfähige Keime. Es zeigt sich darin die Anwesenheit eines äusserst stark und schnell wirkenden proteolytischen Enzyms. Auch bewirkt er augenblickliche lebhafte Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. Eiweiss ist nur in geringer Menge vorhanden. Durch Eintrocknen bei 37° erhält man einen pulverisirbaren Trocken-

[24]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* **23**, 316; *1900.* **24**, 41; *1902.* **26**, 109.
[25]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 133.

rückstand, der dieselben Eigenschaften wie der Presssaft besitzt und Monate lang haltbar ist. Der Presssaft, auch durch Filtration von noch vorhandenen Keimen befreit, ruft bei Mäusen tödtliche Infection hervor, bei Meerschweinchen und Kaninchen nur vorübergehende Krankheitserscheinungen. Er schützt ferner Kaninchen vor dem Tode bei Milzbrandinfection. Meerschweinchen bei gleichzeitiger Infection mit Typhusbacillen durch den Presssaft zu retten, gelang nicht, wohl aber in einem Falle, wo nur Typhustoxin verwendet wurde. — Versuche mit verschiedenen Bakterienculturen ergaben, dass dieselben durch Druck bis zu 500 at keine nennenswerthen Aenderungen ihrer biologischen Eigenschaften erleiden. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. (I) **31**, 671.) *sp*

Ueber die Darstellung einer specifisch wirkenden Substanz aus Typhusbakterien.

Von L. Brieger.

Behandelt man Typhusbakterien zuerst mehrere Tage im Dunkeln mit durch Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat schwach alkalisch gehaltenem, gesättigtem Ammoniumsulfat, so geben sie beim Schütteln an mit Hülfe sehr verdünnter Natronlauge stets schwach alkalisch gehaltenes Wasser eine Substanz ab, die im Thierorganismus dem Serum die Fähigkeit verleiht, Typhusbakterien zu agglutiniren, ohne dass es schützende Eigenschaften erlangt. Das Nähere über die Wirkung dieser Substanz berichtet Schütze. Chemisch ist zu bemerken, dass die Substanz durch Trocknen im Vacuum anscheinend unverändert aus der Lösung gewonnen werden kann, dass sie Eiweissreactionen liefert, in Wasser äusserst leicht löslich, in Alkohol unlöslich ist und aus wässeriger Lösung durch Ammoniumsulfat gefällt wird. Aus dem Verhalten des damit gewonnenen Immunserums geht hervor, dass für den Typhusbacillus die agglutinirenden Stoffe von den immunisirenden verschieden sind. (D. med. Wochenschr. *1902*. **28**, 477.) *sp*

Ueber eiweissfreies Diphtherieantitoxin.

Von Pröscher.

Nach einem Verfahren, das an anderer Stelle geschildert werden soll, ist es dem Verf. gelungen, das Antitoxin völlig von Eiweiss zu befreien, ohne dass es an Wirksamkeit verlor. Da die Zusammensetzung des so gereinigten Antitoxins einfacher sein dürfte als die von Eiweisskörpern, so hofft Verf., dass dessen Constitution nunmehr leichter aufgeklärt werden könne. Immerhin muss die Moleculargrösse noch recht beträchtlich sein, da die Substanz nicht dialysirt. (Münchener medicin. Wochenschr. *1902*. **49**, 1176.) *sp*

Zur Kenntniss der Reactionen des normalen Pferdeserums.

Von Karl Landsteiner und Arturo Calvo.

I. Präcipitinreaction. Die Verf. behandelten Thiere (Kaninchen) mit Injectionen von fractionirtem Pferdeserum. In einer Versuchsreihe wurden die Niederschläge verwendet, welche im Serum durch Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure entstehen, in einer anderen die Niederschläge bei fractionirter Sättigung des Serums mit Ammoniumsulfat nach dem Verfahren von Pick[26]). Beide Methoden gaben ähnliche Resultate. Die Ergebnisse zeigen, dass die beobachteten Präcipitinreactionen keineswegs gestatten, die verschiedenen, in den Lösungen vorhandenen Globuline (Euglobulin, Pseudoglobulin) von einander sicher zu unterscheiden, obwohl diese Lösungen dem Ammoniumsulfat gegenüber sich recht verschieden verhalten. Aus den Versuchen der Verf. scheint ferner hervorzugehen, dass die präcipitablen Substanzen des Serums nicht einheitlich sind, sondern mehrere Körper mit verschiedenen Fällungsbedingungen. II. Agglutinirende, antitoxische, antifermentative, katalysirende Stoffe des normalen Pferdeserums. Mit den Fractionen des Pferdeserums, die nach der Ammoniumsulfatmethode hergestellt wurden, liessen sich die dem normalen Serum zukommenden Agglutinationsreactionen hervorrufen. Es wirkte auf eine Reihe verschiedener Blutkörperchen (Kaninchen, Mensch, Meerschweinchen, Taube) bei gleicher Concentration die Euglobulinfraction stärker als die Pseudoglobulinfraction agglutinirend. Die Albuminlösung wirkte nur spurenweise und in grösseren Concentrationen, doch konnten die Verf. bisher durch Umfällen diese geringe Wirkung nicht zum Verschwinden bringen. Bei Bakterien, nämlich dem Typhus- und Cholerabacillus, war die Differenz der Lösungen in Rücksicht auf die Agglutination in gleichem Sinne nachzuweisen, wie bei den Blutkörperchen. Wasserstoffsuperoxyd katalysirte das Pferdeserum. Die antifermentativen Stoffe nehmen, was ihre Fällbarkeit anbelangt, eine Ausnahmestellung unter den wirksamen Stoffen des Serums ein. — Die in einem Nachtrage mitgetheilten Versuchsresultate zeigen auch, dass keine Uebereinstimmung zwischen den präcipitablen Substanzen und den bekannten Eiweisskörpern des Blutserums besteht. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Centralbl. Bakt. *1902*. (I) **31**, 781.) *c*

Zur Chemie und Biologie der Eiweisskörper.

Von F. Umber.

Es wurde untersucht, wie weit die einzelnen Bestandtheile des Eierklars zur Bildung specifischer Präcipitine führen. Das Albumin wurde in der nach Hofmeister dargestellten krystallinischen Form angewendet, das Globulin durch mehrmaliges Aussalzen gereinigt. Dabei trat einmal eine Umlagerung des zunächst amorph ausgefallenen Globulins in krystallinische, aus Nädelchen bestehende Körner ein. Mit diesen Stoffen wurden Kaninchen vorbehandelt, und das von diesen Thieren gewonnene Serum wurde theils im Ganzen, theils in seinen einzelnen Bestandtheilen (Fibrinogen, Globulin und Albumin) auf fällende Eigenschaften gegenüber dem Ausgangsmateriale geprüft. Dabei zeigte sich, dass das Serum aller behandelten Thiere in verdünnten Eierklarlösungen, mehr oder weniger auch in den Globulinlösungen, fast niemals aber in den Albuminlösungen Niederschläge hervorrief; in einem Falle, wo dies eintrat, war das Thier mit Globulinlösung behandelt worden. Die fällende Eigenschaft fand sich niemals in den Albuminlösungen des Serums, sondern beim Globulin und weniger ausgesprochen beim Fibrinogen. Es wird aus diesen Versuchen geschlossen, dass die verschiedenen Eiweisskörper nicht als solche die Bildung specifischer Präcipitine hervorrufen, dass ihnen vielmehr eine für die jeweilige Thierart specifische Substanz anhaftet. (Berl. klin. Wochenschr. *1902*. **39**, 658.) *sp*

Die Nachweisung des Broms im Harn und Speichel.

Von Georg Sticker.

Verf. stellt fest, dass die bisher angegebenen Proben theils, besonders bei Gegenwart von Jod, versagen, theils zu einer Täuschung durch die Anwesenheit von Rhodan führen. Er giebt einige Möglichkeiten an, diese Uebelstände mehr oder weniger zu beseitigen, empfiehlt aber schliesslich als sicherstes ein Verfahren von Carnot: Das Jod wird durch Schwefelsäure, welche mit salpetrigen Dämpfen gesättigt ist, entbunden und mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Dann giesst man die Flüssigkeit in einen kleinen Kolben, fügt ein wenig Chromsäure und Schwefelsäure hinzu, erwärmt bis zum Kochen und hält über die Oeffnung ein mit Fluoresceïnlösung gelb gefärbtes Filtrirpapier. Dasselbe wird durch Spuren von Brom geröthet. Mit Hülfe dieser Methode liess sich feststellen, dass Brom normalerweise weder im Speichel, noch im Harne des Menschen, noch in der Asche verschiedener Organe etc. (Gehirn, Leber, Niere, Schilddrüse, Muskeln) vorkommt. Erst nach Eingabe grösserer Mengen von Bromkalium tritt es im Speichel auf und zwar schubweise, besonders nach längeren Kaubewegungen. (Ztschr. klin. Med. *1902*. **45**, 440.) *sp*

Die physiologische Wirkung einiger reducirter Pyrrolderivate (Pyrrolin, *n*-Methylpyrrolidin).

(Vorläufige Mittheilung.)

Von F. W. Tunnicliffe und Otto Rosenheim.

In Anbetracht der Aufschlüsse, welche uns die Chemie über die Constitution der Alkaloide aus der Atropin-, Cocaïn- und Nicotingruppe geliefert hat, schien es von Wichtigkeit, die physiologische Wirkung des reducirten Kernes zu untersuchen, in der Annahme, dass dem charakteristischen chemischen Ringe eine eben solche physiologische Grundwirkung entspräche. Die Verf. ziehen aus ihren Untersuchungen folgende Schlüsse: Bei heterocyklischen Fünf- und Sechsringen mit einem Stickstoffatome scheint sich die pharmakologische Wirkung proportional mit der Einführung von Wasserstoff zu steigern. *n*-Methylpyrrolidin zeigt durch seine pharmakologische Wirkung seine chemische Verwandtschaft zum Nicotin, Atropin und Cocaïn, ein Umstand, der von Interesse ist in Bezug auf den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung. Der Fünfring und seine Derivate scheinen pharmakologisch charakterisirt zu sein durch die ihnen gemeinschaftliche lähmende Wirkung auf den peripherischen, herzhemmenden Mechanismus. Bei näherem Eingehen zeigt es sich, dass die wichtigsten Substanzen, denen eine solche Wirkung zukommt, ebenfalls durch die Gegenwart dieses Ringes charakterisirt sind. Beim Vergleiche der pharmakologischen Wirkung des Nicotins mit der des *n*-Methylpyrrolidins tritt hervor, dass die Wirkung des letzteren durch die Einführung einer Seitengruppe (in diesem Falle des an und für sich inactiven Pyridinringes) bedeutend verstärkt wird. Es wird von Interesse sein zu untersuchen, ob die Einführung einer Alkylgruppe eine ähnliche Wirkung hervorbringt. (Centralbl. Physiol. *1902*. **16**, 93.) *ω*

Zur Wirkung des Urotropins.

Von Arthur Goetzl und Gottlieb Salus.

Die bakterienwidrige Wirkung des Urotropins wird vielfach als Wirkung des abgespaltenen Formaldehydes betrachtet. Die Mengen freien Formaldehydes, die mittels der empfindlichen Methode von Jorissen im Harne nachgewiesen werden können, sind aber zu gering, um ihnen ausschliesslich oder auch nur vorwiegend die Wirkung zuschreiben zu können. Es ergab sich vielmehr, dass Urotropin als solches schon in 5-proc. Lösung baktericid auf Bac. typhi, coli, proteus, Staphylococcus pyogenes wirkt, in 3-proc. Lösung den Eintritt der ammoniakalischen Harngährung hemmt und bei 37° noch bessere Wirkungen als die vorher angeführten, bei Zimmertemperatur ermittelten, zeigt. Gegen den Typhusbacillus ist es besonders wirksam. Dagegen wird das Wachsthum von

[26]) Wien. klin. Wochenschr. *1901*, 360.

Schimmelpilzen nicht beeinflusst. Gegenwart von Eiweiss hemmt die Urotropinwirkung nicht. Es werden ferner einige Versuche über die Löslichkeit harnsaurer Concremente in Urotropinlösung angegeben. Aus denselben ist aber nichts zu ersehen, da Angaben über die benutzten Flüssigkeitsmengen fehlen. (Ztschr. klin. Med. *1902.* **45**, 427.) *sp*

Ueber Gicht und ihre Behandlung mit Chinasäure.

Von Huber und Lichtenstein.

Die Verf. berichten über Beobachtungen bei therapeutischer Anwendung von Chinasäureanhydrid, das als Neu-Sidonal von den Vereinigten Chemischen Werken in Charlottenburg in den Handel gebracht wird und vor der Chinasäure sich durch das Fehlen des stark sauren Geschmackes auszeichnet. Der Erfolg war durchweg befriedigend, da die Schmerzen bedeutend gemildert wurden oder schnell ganz verschwanden. Harnuntersuchungen bei 4 Patienten ergaben jedes Mal während der Medication deutliches Herabgehen der Harnsäureausscheidung. In einem Falle von Diabetes wurde auch wesentliche Verminderung der Zuckerausscheidung beobachtet; doch dürfte dies auf Zufall beruhen, da in mehreren anderen Fällen die Wirkung nicht eintrat. Zum Schlusse werden die theoretischen Anschauungen über die Art der Chinasäurewirkung erörtert, wobei nichts Neues zu Tage gefördert wird. (Berl. klin. Wochenschr. *1902.* **39**, 654.) *sp*

Das Ulmaren.

Von Bardet und Chevalier.

Das von Bourcet hergestellte Ulmaren, welches sich durch fast völlige Geruchlosigkeit auszeichnet, ist ein Gemenge von Salicylsäureestern hochmolecularer aliphatischer Alkohole. Es bildet ein schweres, lichtbrechendes, leicht gelb-roth gefärbtes Oel, unter 760 mm Druck bei 237—242° siedend, und enthält 75 Proc. Salicylsäure. In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid schöne Violettfärbung. Thierversuche ergaben geringe Giftigkeit bei sehr leichter Resorption. Es wurden daraufhin zunächst an gesunden Menschen Versuche über die Resorption und Elimination angestellt. Wird das Präparat in Mengen von 5 g auf die Haut gestrichen, so lässt sich Salicylsäure im Harne nach 3 Std. nachweisen; die Menge wächst bis zur 24. Stunde, und noch nach 48 Std. werden Spuren entdeckt. Das Ulmaren wurde ferner in einigen Fällen von Gelenkrheumatismus und dergl. angewendet. Es wird von der Haut reizlos vertragen, belästigt nicht durch den Geruch und wirkt ebenso wie das in dieser Beziehung sehr unangenehme Methylsalicylat. Es scheint auch, dass man das neue Präparat ohne Bedenken innerlich verabreichen kann. (Bull. gén. Thérap. *1902.* **143**, 929.) *sp*

Ichthargan als Antigonorrhoicum.

Von Friedrich Rudolf.

Die 30 Proc. Ag enthaltende Ichthyolsilberverbindung ist zwar ebenso wenig wie andere Präparate ein absolut sicheres Specificum, hat sich aber in 75 Fällen als gutes Mittel erwiesen. (Wiener med. Pr. *1902.* **43**, 1313.) *sp*

Die Behandlung der Malaria mit Jodtinctur.

Von K. J. Schulgin.

Verf. resümirt, dass Jodtinctur bei frischen Malariafällen wenig wirksam ist und das Chinin nicht ersetzen, wohl aber in der Wirkung verstärken kann. In Fällen, wo Vergrösserung der Milz eingetreten war, konnten gute Resultate verzeichnet werden. (Wojenno medizinski journal *1902.* **80**, 1724.) *a*

Stoffwechselversuch mit Aleuronat.

Von C. Virchow.

Die Zusammensetzung des von Hundhausen gelieferten Aleuronates ergab sich, wie folgt: Wasser 4,90 Proc., Asche 0,80 Proc., Aetherextract 1,41 Proc., Cellulose 0,06 Proc., Proteïn 82,37 Proc. (13,18 Proc. N), Stärke 10,36 Proc. Es wurden in einer viertägigen Versuchsperiode das Brot und Fleisch der Vor- und Nachperiode in der sonst völlig gleichen Nahrung durch selbstgebackenes Aleuronatbrot ersetzt. Es wird die gute Resorption des Aleuronates, welche die der anderen Lebensmittel übersteigt, hervorgehoben. Während aber in der Vorperiode ein Ueberwiegen der Stickstoffeinfuhr über die Ausfuhr festzustellen, demgemäss Stickstoffansatz anzunehmen war, ergab sich in der Haupt- und auch in der Nachperiode das Umgekehrte. Verf. führt dies wohl mit Recht auf die wesentlich niedrigere Calorienzufuhr (ca. 800 Calorien), veranlasst durch den geringeren Fettgehalt der Nahrung, in der Hauptperiode, zurück. (Allgem. med. Centralztg. *1902.* **71**, 599.)

Die Werthe würden jedenfalls besser vergleichbar sein, wenn das Fettdeficit gedeckt worden wäre. Andererseits ist bei der Beurtheilung der Resorption zu beachten, dass die Gesammtnahrungsmenge, und zwar gerade an stickstoffreicher Nahrung, um ca. 300 g verringert war, was an sich eine Erleichterung der Resorption bedeutet. Derartige Einwände lassen sich allerdings gegen manche der neueren Stoffwechselversuche erheben. *sp*

Das Nährpräparat „Alcarnose“ und seine diätetisch-therapeutische Bedeutung.

Von J. Arnold Goldmann.

Das von A. Hiler dargestellte Nährpräparat „Alcarnose“ besitzt einen Gehalt von 23,6 Proc. verdautem Eiweiss (Albumosen), 55,3 Proc. verdauten Kohlenhydraten (Maltose u. a.), 17,7 Proc. Fett (in fein emulgirter Form), 3,4 Proc. löslichen Nährsalzen (einschliesslich Kaliumphosphat und Eisen). Alcarnose ist nach den in der Praxis des Verf. gemachten Erfahrungen ein ausgezeichnetes Diäteticum, welches sowohl bei gesunden, aber in der Ernährung zurückgebliebenen Personen, als auch bei acut und chronisch Kranken mit schlechter Verdauungsthätigkeit, bei Reconvalescenten und sonst physisch Herabgekommenen, ebenso bei ungenügender Lactation stillender Frauen mit nachweislich bestem Erfolge verwendet werden kann. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Therap. Monatsh. *1902.*) *c*

Kohlenhydratfreies Brot für Zuckerkranke (Anamyl-Brot).

Von L. Sarason.

Verf. ging bei der Herstellung seines neuen Brotes von der Mandel bezw. vom Mandelmehl aus, suchte dem Brote einen Brotgeschmack zu verleihen und die in der Mandel vorhandenen ca. 7 Proc. Zuckerstoffe ganz zu beseitigen. Schon durch Mischen des Mandelmehles mit 20 Proc. Roborat und Hinzufügung von etwas Salz wird der Geschmack des Gebäckes etwas mehr brotartig; jedenfalls macht die Umwandlung der Mischung in einen normalen elastischen Teig in Folge des Roboratgehaltes keine Schwierigkeiten. Um aber dem Gebäcke wirklichen Brotgeschmack zu ertheilen, teigte Verf. die Roborat-Mandelmehlmischung nicht mit einfachem Wasser an, sondern mit „Sauerwasser“, das er sich in der Art herstellte, dass er kräftig gegohrenen Sauerteig in Wasser vertheilte, absitzen liess und auf diese Weise das Wasser mit den aromatischen und schmeckenden Stoffen des Sauerteiges sättigte. Um den Zucker der Mandeln zu beseitigen, setzte Verf. den Teig mit Hefe an, liess so lange gähren, bis der Teig wieder zusammenfiel, und arbeitete ihn dann vor dem Backen noch einmal durch. Verf. nennt sein Brot Anamyl-Brot. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus D. Medicinal-Ztg. *1902*, No. 52.) *c*

Die Zusammensetzung des Colostrums. Von Walther F. Sutherst. (Chem. News *1902.* **86**, 1.)

Ueber den Eisengehalt der Leberzellen des Menschen. Von P. Bielfeld. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902.* **2**, 251.)

Weitere Untersuchungen über die Wirkung baktericider Immunsera. Von Friedr. Wechsberg. (Wiener klin. Wochenschr. *1902.* **15**, 720.)

Ueber das Vorkommen von Profermenten in kranken Magen und ihre Ueberführung in Fermente durch stärkere Salzsäurelösungen. Von Jos. Weidenbaum. (Therapie Gegw. *1902.* **4**, 300.)

Die therapeutische Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes. Von N. Nowikow. (Wojenno medizinski journal *1902.* **80**, 1488.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die Verstärkung der Desinfectionswirkung des Formaldehyds durch allseitigen künstlichen Innenwind.

Von Eugen Mayer und Heinrich Wolpert.

Bei allen gebräuchlichen Apparaten wird die Hauptmenge des Formaldehyds gegen die Decke des Raumes geführt, während gerade der untere Theil der Desinfection besonders bedarf. Lässt man einen Ventilator im Raume betreiben, so ist die Vertheilung der Wirkung, obwohl die Luft sehr gründlich durchmischt wird, noch ungleichmässiger, der Formaldehyd wird vorwiegend von dem Fussboden und den Gegenständen in der Richtung des erzeugten Windes in Beschlag genommen. Ausserordentlich günstige Resultate werden dagegen erhalten, wenn der Ventilator auf einer durch ein Federuhrwerk in Rotation versetzten Scheibe montirt wurde. (Arch. Hyg. *1902.* **43**, 171.) *sp*

Ueber den Einfluss der Lufttemperatur auf die Desinfectionswirkung des Formaldehyds.

Von Eugen Mayer und Heinrich Wolpert.

Eine wesentliche Erhöhung der Wirkung wird bei höherer Temperatur beobachtet. Es wird daher empfohlen, falls nicht die Lufttemperatur an sich genügend hoch ist, wie im Hochsommer, den Raum durch Heizung, event. mit Kokskörben und dergl., auf etwa 30° zu bringen. Da in der Nähe der Heizkörper in Folge der Lufttrockenheit die Desinfectionswirkung geschwächt werden kann, soll die erforderliche Erwärmung des Raumes thunlichst schon am Tage vor der Desinfection erfolgen. (Arch. Hyg. *1902.* **43**, 221.) *sp*

Ueber das Vorkommen löslicher Antimonverbindungen in Kleidungsstoffen.

Von K. B. Lehmann und Franz Goebel.

Es sind früher wiederholt Erkrankungen der Haut beobachtet worden, welche auf Antimon, das aus nachlässig gebeizten Zeugen resorbirt war, zurückgeführt werden mussten. Hierin ist nach den Untersuchungen der Verf., die sich auf 41 Proben baumwollener und wollener gefärbter Stoffe erstreckten, eine offenbare Besserung eingetreten. Es konnten darin niemals nennenswerthe Mengen wasserlöslicher Antimonverbindungen festgestellt werden. Die höchsten gefundenen Mengen betrugen 0,1—0,3 mg in 100 qcm Stoff. (Arch. Hyg. *1902.* **43**, 116.) *sp*

Die Ursachen des Rübengeschmackes und -geruches in der Milch und Butter.

Von Th. Gruber.

Das Auftreten des Rübengeruches in der Butter, die behufs Conservirung in schwacher Kochsalzlösung aufbewahrt wurde, veranlasste das bakteriologische Laboratorium der Kieler Versuchsstation, der Sache näher zu treten, und es gelang, ein Bacterium rein zu züchten, das der Butter einen Rübengeruch verlieh. Die Intensität dieses Geruches und Geschmackes konnte durch Zusatz gewisser Erdbakterien bedeutend erhöht werden. Später ist noch dargethan, dass die Senföle und senfölartigen Körper der Rüben absolut in keinem Zusammenhange stehen mit dem Auftreten des Rübengeruches. Die Bakterien, welche den Rübengeruch erzeugen (Pseudomonus Carotae) gehören zu der Gruppe der fluorescirenden, beweglichen Bacillenart und bilden keine Dauerformen, keine Sporen. Durch Anwendung von grosser Hitze büssen sie ihre Lebensfähigkeit nicht ein, sie bleiben in der Milch erhalten und üben dann durch ihre Keimung und weitere Vermehrung durchgreifende Zersetzungen in der Milch aus. Aus den Versuchen über die Widerstandsfähigkeit von Pseudomonus Carotae geht hervor, dass eine Erhitzung während $^1/_2$ Minute bei 80° C. und eine momentane Erhitzung bei 85° C. genügt, um sämmtliche Keime zu vernichten. Die Pasteurisirung in der Praxis bei auftretendem Rübengeruche ist das einzige Mittel, diesen Milchfehler nicht in die Butter hineinzuschleppen. Der Pasteurisirung des Rahmes muss eine möglichst niedere Abkühlung und letzterer eine kräftige Säuerung folgen, was durch Anwendung von guten Reinculturen leicht erzielt werden kann. (D. landw. Presse *1902*. **29**, 446.) *ω*

Zur Wirkung des Aethylalkohols auf Mikroorganismen.

Von Germund Wirgin.

Es wurde, besonders mit Rücksicht auf die conservirende Wirkung des Alkohols in Nahrungs- und Genussmitteln, der Einfluss geringer Concentrationen, unterhalb 10 Proc., auf Bakterien untersucht. Aus der ausführlichen Arbeit können nur die hauptsächlichsten Resultate hervorgehoben werden. Es zeigte sich, dass schon von 0,1 Proc. an Alkohol die Entwickelung fast aller untersuchten Bakterien beeinträchtigte; die Wirkung war aber sehr schwach und nur vorübergehend. Sie wird mit zunehmendem Alkoholgehalte stärker, allmälich gewinnt aber das Wachsthum immer wieder annähernd denselben Grad wie in den Controlproben. Dies geht bei einzelnen Bakterien bis zu 4 Proc., während andere schon von 1 Proc. an deutliche Hemmung erfahren. Entwickelung findet stets noch bei 5 Proc., meist sogar noch bei 6,5 Proc. und für einzelne Bakterien bei noch höherem Gehalte statt. Bei 10 Proc. vermochte aber keiner der untersuchten Mikroben mehr sich zu entwickeln. Das Keimen von Milzbrandsporen wird leichter gehemmt als die Entwickelung der Bacillen. Bezüglich des Einflusses von höherer Temperatur auf die Alkoholwirkung gilt die Behring'sche Regel nur theilweise. Farbstoffbildung von Prodigiosus und Pyocyaneus wurde schon durch kleinste Mengen Alkohol verringert, aber erst bei Concentrationen, welche denen der vollständigen Entwickelungshemmung naheliegen, gänzlich verhindert. Auf manche Bakterien, z. B. Essigbakterien, wirkt Alkohol noch bei 5—7 Proc. fördernd. Eine Gewöhnung an den Alkohol durch Cultur in Medien mit immer steigendem Gehalte, wie Laurent angiebt, konnte nicht festgestellt werden. (Ztschr. Hyg. *1902*. **40**, 307.) *sp*

Die Beziehungen der Babes-Ernst'schen Körperchen zu der Virulenz der Bakterien.

Von Schumburg.

Verf. geht von der Ansicht aus, dass, wenn die von Woithe und Marx behaupteten Beziehungen wirklich vorliegen, die bei schweren Fällen von Infection isolirten Bakterien reicher an den genannten Körperchen sein müssen, als die von leichten Erkrankungen. Bei einer grossen Zahl bakterieller Erkrankungen wurde die Untersuchung durchgeführt, und es ergab sich, dass allerdings im Ganzen eine verhältnissmässig grössere Zahl schwerer als leichter Fälle Bakterien mit reichlichem Körperchengehalte lieferte. Es fanden sich aber selbst bei schwerem Verlaufe der Erkrankung wiederholt Bakterien, die keinen oder nur mässigen Gehalt aufwiesen, so dass ein strenger Zusammenhang fehlt. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [I] **31**, 694.)

Die Ansicht des Verf. ist keine nothwendige Folge der Theorie. Wenn die Körnchen eine Ansammlung des die Virulenz bedingenden Stoffes vorstellen, so können sie doch in Folge der Ausübung ihrer Wirkung, die sich durch Ausscheidung eben dieses Stoffes erst bekunden kann, verschwinden. Aehnliches ist für fermentbildende Körperzellen durch Heidenhain u. A. festgestellt. *sp*

Zur Physiologie der Sporenbildung der Bacillen, nebst Bemerkungen zum Wachsthum einiger Anaëroben. Von Teïsi Matzuschita. (Arch. Hyg. *1902*. **43**, 267.)

Chlorkalklösung als Antisepticum bei den Brandwunden. Von Franz Tichy. (D. med. Wochenschr. *1902*. **28**, 529.)

Bakteriologische Untersuchungen der Abwässerreinigungsanlage in Ames. Von L. H. Pammel. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [II] **9**, 89.)

Infectionsversuche mit einigen Uredineen. Von Fr. Bubák. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [II] **9**, 126.)

12. Technologie.

Ueber eine neue Holzuntersuchungs-Methode.

Von Joseph Schorstein.

Die Methode des Verf. beruht auf der Feststellung Robert Hartig's, dass eine Reihe von Hautpilzen (Hymenomyceten) in den Anfangsstadien der Holzzersetzungen eine hervorragende Rolle spielen, ferner auf der Beobachtung Friedrich Czapek's, dass die Hyphen Enzyme absondern, die eine eben solche Wirkung auf das Holz ausüben wie der Pilz selbst. Zur Bestimmung von dauerhaftem und minderwerthigem Holze schneidet man etwa 1 cm hohe Scheiben (Sectoren) aus den zu untersuchenden Bauhölzern, und zwar 2 anatomisch gleichwerthige Stücke von jeder Sorte, deren eines mit den Culturen genannter Pilze (z. B. mit Luftmycelen) bei Gegenwart von Feuchtigkeit zusammengebracht wird, während man das andere einstweilen trocken aufbewahrt. Wenn man danach alle Probestücke raspelt und mit 10-proc. Natronlauge extrahirt, so kann man durch die Tollens'sche Pentosanbestimmung die Unterschiede zwischen den bezüglichen Xylangehalten der normalen und verpilzten Hölzer finden, da das Xylan in dem Holze von den Pilzen aufgezehrt wird. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Wiener Abendpost *1902*, No. 147.) *c*

Ueber Torfkoks.

Von A. N. Mitinski.

Nach einem historischen Ueberblicke der Torfverkokung geht Verf. auf das Verfahren von Ziegler über, nach welchem die Kronsfabrik in Redkino arbeitet. Die Verkokung des Torfes nebst der Verwerthung der Nebenproducte sei vom ökonomischen Standpunkte aus noch nicht geklärt, und es könne einstweilen angenommen werden, dass die Ausnutzung der letzteren den Koks um 4—5 Kop. pro 1 Pud verbilligen könnte, wobei auch mehr theoretische Speculationen zu Grunde zu liegen scheinen. Der Torfkoks würde hauptsächlich als Ersatz der Holzkohle in den Stubenöfen verwendet werden, und da er sehr porös und leicht ist, so müsste er, um transportfähig zu werden, briquettirt werden. Gegen den sogen. „braunen" Koks verhält sich Verf. sehr skeptisch. (Chimik *1902*. **2**, 551.) *a*

Einiges über die Torfverwerthung.

Von M. Witlich.

Das Interesse an der Verwerthung des Torfes sei angefacht durch Auftreten neuer Bearbeitungsmethoden und hoher Preise für Brennstoffe; wo dies nicht vorhanden sei, fehle die Beachtung für den Torf. Es sei aber ein Naturproduct ohne festen Marktwerth und habe sich als Brennstoff bisher keine selbstständige Stellung erworben. Sein Verkaufspreis werde regulirt durch den erzeugbaren Wärmeeffect. Mit geringer Abweichung gleichen 100 Pud guten lufttrockenen Torfes 45 Pud Steinkohle und 100 Pud Holz; der äquivalente Preis werde aber nicht bezahlt, da die Arbeit des Heizens theurer ist und das Material selbst Unzuträglichkeiten mit sich bringt, und der Torf muss daher zu billigeren Preisen angeboten werden. Hierbei komme man an die Grenze, wo sich eine Torfindustrie nicht mehr lohnt. Der Selbstkostenpreis beträgt in Russland 2,5—3,5 Kop. pro 1 Pud. Der erste Preis gilt für schweren Torf, wie er nur selten vorkommt. Will man bei diesem Gestehungspreise den Torf mit 7 Kop. und mit Gewinn verkaufen, so verträgt er nur einen geringfügigen Transport per Achse. Der Transport mit der Eisenbahn ist wenig lohnend, da das Aussehen durch Beschädigung leidet. Fabriken kommen für den Torfconsum kaum in Betracht. Im Weiteren vergleicht Verf. die Preise für Holz und Torf in Liv- und Estland. Auf die Briquettesfabrikation übergehend, berührt Verf. die neueren Verfahren und bespricht die Kronsfabrik in Redkino (*vergl. vorstehendes Referat*), die nach dem Ziegler'schen Verfahren arbeitet und als Musterfabrik errichtet ist, indem er ausführt, dass die Anlage mit 2 Oefen 75 000 Rbl. kostet, die ganze Fabrikation soll sich aber erst bei 8 Oefen und einer Verarbeitung von 4 Mill. Pud Maschinentorf jährlich lohnen. Die Ausbeute für halbverkohlten Torf ist 50 Proc., für Torfkoks 33 Proc. Nebenbei werden Theer und Theerwasser gewonnen. Die Anlagen in Redkino haben bisher 660 000 Rbl. gekostet. Auch für die Verfahren von Rosendahl, Eklund, Fritz Schöning und des Grafen Schwerin dürften die Aussichten gleich sein; sie liefern brauchbares Material, aber zu hohen Preisen. Als Schlussergebniss der Erfahrung der letzten Jahre, sagt Verf., bestehe auch heute noch zu Recht die Ansicht, dass eine Torfindustrie zur Gewinnung von Heizmaterial nur auf Grund einer rationellen Herstellung von Stich- und Presstorf betrieben werden kann, wobei als Consumenten nur die nächsten Nachbarn in Betracht kommen können. — Weiter erwähnt Verf. die Verwendung des Torfes zum Einstreuen, Verarbeiten zu Stoffen und Watte und die Versuche zur Erzeugung von Alkohol. Für die Verarbeitung von Torf zu Verbandstoffen, Pappe und Mull existirt in Nordlivland eine Fabrik, der ein gutes Prosperiren nicht abgesprochen wird. Zum Schluss äussert sich Verf. dahin, dass die Torfveredelungsmethoden für die baltischen Verhältnisse negative Resultate geben müssen. Die zweckmässigste Torfverwerthung sei in der Landwirthschaft als Einstreu und Brennstoff in Form von Stich- und Presstorf. Aussicht hätte noch eine Verwendung als Brennstoff für Kraftcentralen. (Landwirthsch. Beibl. der St. Petersb. Ztg. *1902*. **41**.) *a*

Die Entstehung der Braunkohlenbriquettes.

Von C. Kegel.

In der Briquettes-Technik ist bis jetzt die Frage noch nicht genügend beantwortet, wie weit der Bitumen- und Wassergehalt, ferner die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Braunkohle auf die Fähigkeit der Kohle, ohne Bindemittelzusatz feste Briquettes zu bilden, von Einfluss ist. Die norddeutsche Kohle bedarf keines Bindemittels; der Bitumengehalt scheint die Briquettesbildung zu bewirken, und es finden sich Angaben, dass der Kohlenwasserstoffgehalt zwischen 4—6 und 13—14 Proc. schwanken müsse. Verf. zeigt, dass auch heisse Briquettes fest und hart sind, während man annehmen sollte, dass ein hoher Bitumengehalt sie weich mache, und dass die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit der Briquettes im umgekehrten Verhältnisse zum Bitumengehalte steht. Die Erscheinungen der Briquettirung führen darauf, dass die Briquettesbildung auf eine Molecularoberflächenanziehung der Staubtheilchen zurückzuführen ist, bei welcher nur die Porosität und Sprödigkeit der Kohle von Einfluss ist. Dichte Kohlen sind meist spröde und hart, poröse Kohlen meist weich und milde. Das Verhältniss von Sprödigkeit und Porosität bedingt den Wassergehalt und die erforderliche Feinheit des Trockengutes der zu verpressenden Kohle. Eine sprödere Kohle bedarf eines höheren Wassergehaltes als weichere. Knorpelige Kohlen ohne Staub bilden überhaupt keine Briquettes, Staubkohlen allein ohne Knorpel meist aber auch keine guten festen. Der Staub kann demnach nicht allein die Briquettesbildung bewirken. Knorpel und Staub müssen gut gemischt sein. Uebertrocknete Staubkohle giebt nie eine Briquette, dagegen wirken bei zu feuchtem Staube die Knorpel als Flüssigkeitsausgleicher. Eine sehr zweckmässige Einrichtung, um die Knorpel völlig zu trocknen, ohne den Staub zu übertrocknen, ist der Zeitzer Tellerofen mit Mann'scher Patent-Staubabsiebung. Von technischer Wichtigkeit ist noch die Höhe des Buckels und die Länge des Presscanales. (Glückauf *1902.* **38**, 645.) *u*

Ueber die Löslichkeit von Berliner Blau unter gewissen Bedingungen.

Von Ch. Coffignier.

In Folge von Analysen englischer Grüne (Gemische aus Berliner Blau, Chromgelb und Baryumsulfat) konnte Verf. feststellen, dass beim Behandeln dieser Grüne mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salzsäure und Aethylalkohol das Berliner Blau eine Lösung einging, ohne diese zu färben; es blieb als Rückstand nur Baryumsulfat und Bleichlorid zurück. Verf. hat daher den Grund dieser lösenden Wirkung zu erfahren gesucht. Dabei hat sich ergeben, dass Gemische aus gleichen Volumina Salzsäure und den hauptsächlichen Alkoholen der Fettreihe ziemlich bedenkliche Mengen von Berliner Blau lösen. Aethylalkohol liefert eine Lösung, welche bald das Blau absetzt. Die anderen Alkohole dagegen geben Lösungen, welche mehrere Wochen unverändert aufbewahrt werden können. Das Charakteristische aller dieser Lösungen ist die leichte Fällbarkeit des Blaues durch Zusatz einer geringen Menge Wasser. Daher dürften mit trockenem Chlorwasserstoffgase gesättigte Alkohole ein viel grösseres Lösungsvermögen ausüben. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 696.) *γ*

Neues Zuckerfabrikations-Verfahren.

Von Lafeuille.

Rüben oder Rohr sollen gleich auf dem Felde geschnitzelt und in stabilen oder transportablen (zerlegbaren) Trockenöfen, auf Riemen ohne Ende laufend, durch Feuergase, heisse Luft oder Sonnenwärme getrocknet werden. Die Schnitte laugt man systematisch mit möglichst wenig kaltem Wasser aus und erhält concentrirte, leicht völlig zu reinigende Säfte, die einerseits sofort allen Zucker als Raffinade, andererseits einen kleinen Rest Speisesirup liefern. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **19**, 1337.)

Bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens dürfte der Erfinder noch um manche Illusionen ärmer werden! *λ*

Lafeuille's Trockenverfahren.

Von Aulard.

Nach diesem Verfahren werden Rüben- oder Rohrschnitzel auf endlosen Bändern, in Trommeln etc. in mehreren Absätzen getrocknet, indem man sie z. B. von 400—600° heissen Feuergasen durchstreichen lässt, bis sie nur mehr 60—75 Proc. Feuchtigkeit haben, dann von 200—300° heissen bis 40 Proc. und schliesslich von 150° heissen bis zur völligen Trockenheit. Diese beliebig haltbaren und transportirbaren Schnitte werden in passenden Apparaten einer systematischen Auslaugung mit Wasser von 80° unterworfen und liefern 25—30° Bé. schwere Säfte von solcher Reinheit, dass man sie (ohne weitere Reinigung und Eindampfung!) direct auf Raffinade verarbeiten kann. Verf. glaubt an eine grosse Zukunft dieses Verfahrens und giebt an, es werde in Tortosa und in Parma bereits eingerichtet. (Sucr. Belge *1902.* **30**, 514.)

Unter viel günstigeren Bedingungen als den heutigen haben alle älteren Verfahren dieser Art auf die Dauer versagt; die Schwierigkeiten der Auslaugung und die Unzuverlässigkeit der Quotienten, wie sie sich in einer grossen Fabrik zeigten, die bis vor nicht allzu langer Zeit nach dem Trockenverfahren arbeitete, mahnen zu ganz besonderer Vorsicht gegenüber derlei Versprechungen. *λ*

Steffen's neues Saftgewinnungsverfahren.

Von Aulard.

Verf. hat sich vergeblich bemüht, die von Steffen versprochenen Erfolge zu erzielen, konnte diese aber auf keine Weise erreichen, und die gereinigten Säfte zeigten nur 1—1,5° höhere Quotienten als die ursprünglichen. Gerade weil er ein Bewunderer der früheren Erfindungen von Steffen war, hält er es für seine Pflicht, vor solchen problematischen Versprechungen zu warnen, namentlich mit Rücksicht auf den grossen, mehrere Procente betragenden, gar nicht zu rechtfertigenden Zuckerverlust bei diesem Verfahren. (Sucr. Belge *1902.* **30**, 513.) *λ*

Leuconostoc in Rübensäften.

Von Abraham.

Verf. hält das Vorkommen dieses Pilzes für ein sehr allgemeines und glaubt, man sollte ihn gemäss den Principien Pettenkofer's (sic!) bekämpfen, indem man Fabrikationsbedingungen einhält, die ihm Leben und Vermehrung unmöglich machen; so z. B. soll man sämmtliche Säfte stets oberhalb 43° erhalten, was freilich gute Isolirungen (namentlich der Diffusion) erfordert. Ferner kann man die Wände der Diffuseure mit fein gepulvertem Flussspathe bestreichen, der sich allmälich im sauren Safte auflöst und die Mikroben tödtet (? ?). Zuweilen scheinen schon die Rüben Dextran zu enthalten, dann hat man die Auslaugung nicht zu weit zu treiben und wird trotzdem mehr Zucker und weniger Melasse erübrigen. (Centralbl. Zuckerind. *1902.* **10**, 886.)

Die Wichtigkeit guter Isolirung der Diffuseure wird allerdings in vielen Fabriken arg vernachlässigt. In Oesterreich kennt man sie längst, und Urbanek liess sie sich schon um 1875 patentiren. *λ*

Ueber Diffusionsverluste.

Von Claassen.

Abraham's Theorien über unbestimmbare Verluste in der Diffusion, in wesentlichem Zusammenhange mit der Thätigkeit von Leuconostoc, sind unbewiesen und anfechtbar, wahrscheinlich sogar grundfalsch. (Centralbl. Zuckerind. *1902.* **10**, 935.) *λ*

Behandlung der Grünsirupe.

Von Mittelman.

Verf. empfiehlt die gründliche mechanische Filtration und chemische Reinigung dieser Sirupe. Zu letzterem Zwecke eignet sich besonders die „Hydrosulfitation" nach Ranson, deren Erfolge sich allerdings nicht zahlenmässig, sondern nur durch grössere Leichtflüssigkeit und bessere Krystallisation der Klären äussern. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **19**, 1316.) *λ*

Verarbeitung von Nachproduct auf Erstproduct.

Von Meyer.

Verf. warnt auf Grund der Erfahrungen in der Raffinerie Tangermünde vor derartigen, in Rohzuckerfabriken immer noch beliebten Verfahren, die in jeder Hinsicht minderwerthige, wenig krystallisations- und widerstandsfähige, daher auch um 10—30 Pf für 1 dz geringer zu bewerthende Rohzucker ergeben. (D. Zuckerind. *1902.* **26**, 936.) *λ*

Strontiumsaccharat aus Entzuckerungslaugen.

Von Wolfmann.

Die klare braune Lauge, einige Zeit bei 70° erhalten oder unter gelindem Ueberdrucke eingedampft, scheidet eine Masse ab, die sich bei näherer Untersuchung als Gemenge von Bisaccharat und Strontianhydrat erwies, gemengt mit schwer löslichen und schwierig auswaschbaren Strontianverbindungen gummöser Stoffe. Während das gereinigte Betriebssaccharat sich beim Eintragen in 10-proc. Zucker- oder Salmiaklösung sofort löst, braucht bei 0,7 at gefälltes Saccharat 4 bezw. $2^1/_2$ Std. und bei 70° ohne Druck gefälltes etwas weniger; durch Zusatz von etwas brauner Lauge wird die Löslichkeit merklich gesteigert. (Ztschr. Zuckerind. *1902.* **52**, 585.) *λ*

Zuckerfabrikation in Australien.

Diese Industrie ist in gutem Aufschwunge begriffen und dürfte für das Land von hoher Wichtigkeit werden; auch für den Rübenbau sind viele Gegenden Australiens sehr geeignet. (Int. Sug. Journ. *1902.* **4**, 369.) *λ*

Zur Haltbarkeit der Kalksandsteine bei Schadenfeuer. Von M. Glasenapp. (Rigaer Ind.-Ztg. *1902.* **28**, 130.)

Ablagerungen in Rückdampfleitungen. Von Wolfmann. (D. Zuckerind. *1902.* **26**, 1068.)

Der Rohsaft-Ueberhitzer. Von Nelle. (D. Zuckerind. *1902.* **26**, 1069.)

Ueber Schnitzelpressen. Von Daude. (Ztschr. Zuckerind. *1902.* **52**, 528.)

Filtration der Grünsirupe. Von Andrlik. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1902.* **26**, 501.)

---

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Verwendbarkeit der Naphtha in der Metallurgie des Eisens.

Von J. M. Piterski.

Die Gewinnung des Eisens oder Stahles würde sich vortheilhafter und rationeller gestalten bei einer Combination derart, dass das Roheisen direct aus dem Erz in geschmolzenem Zustande in die Bessemerbirne

oder den Martinofen gelangen würde, wo die Umwandlung in Stahl oder Eisen vor sich geht, welch' letztere, in Blöcke gegossen, zu fertiger Waare gewalzt werden. Eine derartige Arbeitsweise ist aber selten möglich. Gewöhnlich zerfällt der ganze Process in Herstellung von Roheisen im Hochofen, Verwandlung desselben in Eisen oder Stahl und Bearbeitung des letzteren. Die beiden letzten Phasen beanspruchen nur Hitze und mechanische Kraft. Die Hitze kann aus beliebigem Materiale erzeugt werden. Bei dem Ausschmelzen des Eisens liegen die Verhältnisse anders. Im Hochofen muss eine hohe Temperatur und reducirende Wirkung der Gase herrschen, welche nur aus Kohlen, Anthracit und Koks erzeugt werden können. Bei ihrer Verbrennung werden Kohlensäure und Wasserdampf gebildet, welche von den glühenden Kohlen zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt werden. Daher können im Hochofenbetriebe nur Holz- oder Torfkohlen, Anthracit oder Koks gebraucht werden, nicht aber Naphtha oder gasförmige Brennstoffe. Verf. hat nun im Vereine mit N. Iwanow folgendes Project ausgearbeitet. In einen Generator (Apparat I) gelangen feste Brennstoffe, in dessen unteren Theil heisse Luft, Verbrennungsgase von Naphtha oder die heissen Gase aus den Convertern gelangen. Die Brennstoffe werden erhitzt, sinken tiefer, wobei trockene Destillation eintritt. Die Producte derselben werden in den oberen Theil des Generators geführt und zu Heiz- oder anderen Zwecken benutzt. Die bei der trockenen Destillation gebildete Kohle sinkt weiter. Die Verbrennungsgase der Naphtha, Convertergase oder heisse Luft treffen dieselbe und werden reducirt und für den Hochofenprocess brauchbar aus dem mittleren Theile des Generators in einen zweiten Ofen geleitet. Dieser dient zum Ausschmelzen der Erze und unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Hochofen nur dadurch, dass in seinem Centrum ein Rohr hinunterragt. Das Erz und die Flussmittel werden in den ringförmigen Raum zwischen der Wand des Ofens und dem centralen Rohr geschüttet, in das Rohr aber so viel Kohle, wie zur Kohlung des Eisens erforderlich ist, oder je nach dem Verlaufe des Processes auch Flussmittel. Das Entweichen der Gase kann durch Schliessen beider Räume verhindert werden. Die heissen Generatorgase treten durch viele Oeffnungen in den Hochofen, sie bewirken zuerst eine Schmelzung des Erzes und der Schlacke, geben darauf ihre Wärme ab und bewirken chemisch die Reduction des Eisens, wobei die Gase in Kohlensäure übergehen und kühler werden. Die ausgenutzten Gase werden zur Benutzung als Brennstoff abgeführt. Die Reduction des Eisens geschieht am vortheilhaftesten bei einer Temperatur von 900°. In dieser Wärmezone endet das centrale Rohr, und die Kohlen gelangen aus diesem in den Ofen. Da an dieser Stelle die Gase reducirend sind und nicht verbrennen, so können sie nur zur Bildung des Roheisens verbraucht werden. Die Gewinnung des Roheisens und der Schlacke geschieht wie in gewöhnlichen Hochöfen. Das geschmolzene Roheisen gelangt in den Converter, wird geblasen, verwandelt sich in Eisen oder Stahl, während die Gase aus dem Converter im Hochofen verbraucht werden. Auf diese Weise beansprucht die Umwandlung des Roheisens in Eisen kein Heizmaterial, sondern verringert den Verbrauch desselben bei der Gewinnung des Roheisens. — Die aus diesem Verfahren sich ergebenden Vorzüge sollen folgende sein: Als Brennstoff können nicht nur Kohle, sondern auch andere minderwerthige, kohlegebende Stoffe benutzt werden. Der Schwefel in denselben ist vollständig unschädlich, da die Kohle mit dem Erz in keinem Falle in Berührung kommt. Die Reduction des Eisens wird nur durch Kohlenoxyd bewirkt und mit dem geringsten Verbrauche an Wärme. Der Generator arbeitet continuirlich und billig. Die erhaltene Kohle wird sofort verbrannt, was ökonomisch ist, da durch Transport und Aufbewahrung keine Verluste entstehen. Die Generatorkohle kann porös und schwach sein, da sie nicht den Druck des Erzes auszuhalten hat. Die Producte der trockenen Destillation können benutzt werden. Die Wärmequelle liegt ausserhalb des Hochofens, daher kann der Process beliebig regulirt werden. Das Bessemern des Roheisens mit heisser Luft giebt die Möglichkeit, im Converter Roheisen von geringem Gehalte an Silicium und Phosphor zu verarbeiten. Das Bessemern geschieht mit derselben Luft, die zur Gewinnung des Roheisens benutzt wird. Die Dimensionen des Ofens können kleiner sein als bei gewöhnlichen Hochöfen, da die Verkohlung continuirlich im Generator vor sich geht und die Kohlen im Hochofen keinen Raum einnehmen, während sie gewöhnlich 5 mal mehr Raum einnehmen als das Erz und die Flussmittel. Die Qualität des Metalles ist durch Eliminiren des Schwefels und anderer schädlicher Elemente unbedingt gehoben. Die Kosten der Producte, Roheisen, Eisen und Stahl, müssen durch den geringeren Verbrauch an Heizmaterial und Verbilligung der Anlage bedeutend niedriger sein. (Chimik *1902*. **2**, 560.) *a*

Eine besondere Art des Erzprocesses im Martinofen.

Von W. Schmidhammer.

Im Martinofen ist mit Zunahme der basischen Zustellung der Roheiseneinsatz bis auf 50 Proc. gestiegen, zum Ersatze des immer noch sehr theuren Schrottes benutzt man mehr oder weniger Erze oder deren Surrogate. Im Ural ist Schrott so schwer zu beschaffen, dass man genöthigt ist, Roheisen und Erze in ausgedehntem Maasse zu verarbeiten. 1894 führten die Gebr. Goriaïnoff einen neuen Erzprocess ein. Auf 100 kg Roheisen wurden 25 kg Erze (mit 87,32 Fe_2O_3) mit 40 Proc. Kalkstein zum Schmelzen gebracht, wobei starkes Aufkochen eintrat. In Nadiejdinski ist jetzt ein Martinwerk mit 5 Oefen zu je $13^1/_2$ t gebaut worden. Die Oefen sind mit Chromerz ausgekleidet, die Gaserzeuger werden mit Holz beschickt, das einzusetzende Roheisen ist Holzkohlenroheisen. Man schmilzt Erz und Kalk ein (2 Std.), setzt Roheisen kalt ein, was 30—50 Min. erfordert, während das Einschmelzen und Kochen $2—2^1/_2$ Std., das Frischen und Fertigmachen $1—1^1/_2$ Std. dauert. Man kann in 24 Std. 3 Hitzen machen. Die Leichtigkeit, mit welcher hier Eisenoxyd und Kalk zusammenschmelzen, erklärt Loisy durch Bildung einer Verbindung von der Formel Fe_2O_3R. In dieser Erzkalkschmelze nimmt bei längerem Erhitzen der Gehalt an Eisenoxydul im Verhältniss zum Oxyde stark zu. Für die Tonne Blöcke werden verbraucht 1,35—1,7 cbm Holz (= ca. 300 kg Kohle), 966,8 kg Roheisen, 188,4 kg Erz, 32,8 kg Dolomit. Das Ausbringen aus den Erzen ist 41 Proc. — Ein ähnlicher Process wurde von Ambros Monell in Pittsburg ausgebildet. In 40 t-Oefen wurden 3 t Kalk am Boden ausgebreitet, 10—12 t Erz vom Oberen See eingesetzt und nach $1^1/_2$ Std., wenn die Erze zu schmelzen beginnen, flüssiges Roheisen zugegeben. Die Reaction ist nicht so stürmisch, weil die Erze nicht ganz geschmolzen sind. Die Schlacke ist arm an Kalk, aber reich an Eisen. In Resicza war ein ähnlicher Roheisenerzprocess im Jahre 1900 im Betriebe. (Stahl u. Eisen *1902*. **22**, 653.) *u*

Ein neuer Process der Kupfergewinnung auf nassem Wege.

Von Gustav Kroupa.

Verf. bespricht das von Neill angegebene Verfahren, welches darauf beruht, dass Oxyde und Carbonate des Kupfers bei Gegenwart von Wasser in schwefliger Säure löslich sind. Kupfer geht als Sulfit ($Cu_2SO_3 + H_2O$) in Lösung. Das Salz ist löslich im Ueberschusse von schwefliger Säure, aber unlöslich in Wasser. Beim Kochen der erhaltenen Lauge fällt ein Doppelsalz, Cuprocuprisulfit, als dunkelrother Niederschlag mit 49,1 Proc. Kupfer aus. Das Salz kann direct verschmolzen werden. Die schweflige Säure erzeugt Neill durch Rösten von Pyriten oder durch Brennen von Schwefel. Ein Theil der schwefligen Säure oxydirt sich bei dem Processe, und somit bleibt nach dem Auskochen und Ausfällen eine bestimmte (geringe) Menge Kupfer als Sulfat in Lösung. Nach Neill spart man bei dieser Methode gegenüber anderen Laugemethoden an Eisen bei dem Ausfällen des Kupfers, weil Eisen nur als Oxydul in Lösung geht. Im Grossen zerkleinert man das Erz, bringt es in dicht verschliessbare Laugebottiche aus Holz oder aus Stahl, die mit Holz ausgekleidet sind. In den Bottichen befindet sich bereits Wasser, welches etwas schweflige Säure enthält. Auf 1 t Erz kommen 2 t Lauge; Röstgase (mit 3 bis 5 Proc. SO_2) werden mit Luftcompressoren durch die Masse gedrückt und besorgen die Rührung. Die Gase gehen hinter einander durch mehrere über einander stehende Bottiche. Die fertige Lauge geht zu Fällbottichen, die durch Abdampf geheizt werden. Das Sulfatkupfer wird durch Brucheisen ausgefällt, das Sulfitsalz im Flammofen ohne Zuschläge geschmolzen. Sulfide müssen vor der Behandlung geröstet werden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902*. **50**, 387.)

Der Process eignet sich für natürliche Malachite ganz gut. Das Einschmelzen des Sulfitniederschlages ohne Zuschläge auf Kupfer ist ein Irrthum. *u*

Die Zinngewinnung in Bolivia.

Von M. Frochot.

Bolivia hat in den letzten 10 Jahren einen ungewöhnlich schnellen Aufschwung im Zinnbergbau genommen. Der District von Oruro ist der wichtigste im ganzen Staate, die Grube Huanuni allein liefert $^2/_3$ der bolivianischen Zinnproduction, nämlich 3000 t. Der zweite Zinnerzdistrict ist der von La Paz, hier sind die Gänge wismuthhaltig, der dritte Bezirk ist Potosi, auf Zinn wird hier (der Silbergewinnung wegen) nicht gearbeitet, nur aus den Halden wird Zinn ausgeschmolzen. Der mittlere Zinngehalt der Erze beträgt 15—20 Proc., sinkt aber auch auf 6—8 Proc. Der Abbau ist meist ganz kunstlos. Der einfache Aufbereitungsprocess verlangt viel Zeit, giebt aber nur geringe Erzverluste. Verf. bespricht noch Arbeitslöhne, Zölle etc. Das grösste Hemmniss des Aufschwunges der Zinngewinnung ist der Mangel an Wegen und an Brennmaterial. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 392.) *u*

Die Goldgruben Sibiriens.

Von W. A. Liebenau.

Ostrussland und Sibirien liefern jährlich für 100 Mill. M Gold. Die goldführenden Districte Sibiriens umfassen 880000 Quadratmeilen, die der Verein. Staaten 265000, erstere also 3 mal so viel, dagegen ist das Goldausbringen auf den Kopf der Bevölkerung fast gleich 4,40:4,20 M. Während in Amerika die Gewinnungsmethoden ständig verbessert werden, ist in Russland nichts geschehen; Seifengold bildet dort noch immer die einzige Quelle für das Gold. In Sibirien wird keine Goldseife bearbeitet, die weniger als ca. 1,65 M Gold pro 1 cbm giebt, die primitiven Waschvorrichtungen setzen höchstens 375 cbm in 24 Std. durch. Zu einer Jahresproduction von 900000 cbm Sand sind 2000 Mann und 500 Pferde erforderlich, eine Leistung, die 5 amerikanische Goldbagger

mit 60 Mann mit weniger als $^1/_3$ der Kosten bewältigen könnten. Bergbau in grösserer Teufe ist unbekannt. C. W. Purington schätzt, dass in Zukunft das Goldausbringen in Sibirien auf die Dauer von 50 Jahren auf 800 Mill. M pro Jahr gebracht werden kann, unter der Voraussetzung der Benutzung besserer Abbaumethoden und Maschinen. Verf. bespricht dann eingehend die Aussichten für Verwendung von Goldbaggern. Die an den Ural grenzende Gegend ist das am meisten versprechende Feld. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902.* **61**, 373, 389.) *u*

Die Goldseifen des Oppa-Gebietes in Oesterreichisch-Schlesien.

Von Josef Lowag.

Im ganzen Flussgebiete der Oppa und deren Nebenflüsse finden sich lange Hügelreihen, welche die übriggebliebenen Waschhalden alter Goldwäschereien sind. Das Quellengebiet der Oppa liegt zwar hauptsächlich im krystallinischen Schiefergebirge, eine Menge Quellen entspringen aber den jenem aufgelagerten unterdevonischen Schichten, in denen das Auftreten von Freigold führenden Quarzgängen bekannt ist. Die alten Goldwäscher haben hauptsächlich das dem Diluvium angehörige Schwemmgebirge verwaschen. Das goldführende Diluvium besteht aus Sand, Lehm und Geröllablagerungen, es hat seine grösste Mächtigkeit am Zusammenflusse der 3 Oppa-Arme bei Würbenthal und Einsiedel. Hier folgt von oben nach unten Dammerde, Eisenthon, Lehm, Flussgerölle, gröberer und feinerer Sand. Thon und Lehm enthalten nur Spuren von Gold, das ehemalige Waschmaterial bildete der Sand und die Flussgerölle. Das für die Goldseifenablagerungen auf secundärer Lagerstätte in Betracht kommende Gestein ist der Quarz. Die Arbeitsweise lässt sich noch erkennen: Man legte kleine Schürfschächtchen an, die durch das Schwemmgebirge bis auf die Schichten des festen Gesteins niedergingen, und untersuchte die unten lagernden Flussgerölle mittels Sichertroges auf Gold. Das Waschen des Sandes geschah unter Wasser im Bache. Die Humus-, Schotter-, Thon- und Lehmschichten wurden abgegraben und die frei gelegten goldführenden Schichten mit Gräben durchfurcht. In die Gräben setzte man Holzrinnen mit Querhölzern und gitterartigen Rosten ein, der zurückbleibende Goldsand wurde mit dem Sichertroge rein gewaschen. 1884 unternahm Sauer im Betteltbale bei Zuckmantel Waschversuche und fand 0,5—3 g Gold in 1 cbm. Verf. wusch 1888 am Hohenberge bei Würbenthal und fand im diluvialen Sande 2—3 g Gold in 1 cbm Material; er ist der Ansicht, dass sich die Goldwäscherei auch heute noch lohnen würde. Seltener wurde im Alluvialsande gewaschen. Verf. beschreibt eine vor 40 Jahren noch angewandte Methode mit dem Waschbrett. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902.* **61**, 330.) *u*

Prüfung auf Gold und Silber in den Schiefern von West-Kansas.

Von Waldemar Lindgren.

Seit 1895 geht das Gerücht, dass in den Thonschiefern von West-Kansas Gold und Silber vorkomme. Es sollten nach Lovewell für 8—12 M Edelmetall in der Tonne vorhanden sein. Verf. bespricht die industriellen Unternehmungen, die Geologie des Landes und schliesslich die Probenahme und Art der Untersuchung. Er machte 77 Proben von 19 Mustern und fand nur ganz geringe Gold- und Silbermengen, so dass das Vorkommen als technisch unbrauchbar bezeichnet werden muss. (Eng. and Mining Journ. *1902.* **74**, 111.) *u*

Der Picard-Sulman-Process zur Zinkverarbeitung. (Eng. and Mining Journ. *1902.* **74**, 112.)

Goldfunde in Kärnten. Von A. Frhr. May de Mediis. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902.* **50**, 383.)

16. Photochemie. Photographie.

Versuche über die Entwickelung normal belichteter und solarisirter Schichten.

Von Karl Schaum und Wilhelm Braun.

Die verzögernde Wirkung des Bromkaliums im Entwickler ist verschieden ausgelegt worden; die Verf. haben deshalb die Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jod-Ionen auf die Entwickelung von Bromsilber- und Chlorsilberplatten vergleichend studirt. Es zeigte sich, dass Chlorkalium durch Erhöhung der Löslichkeit des Brom- bezw. Chlorsilbers als Beschleuniger wirkt, während Jodkalium die Entwickelung noch stärker verzögert als Bromkalium. Die Verf. schliessen daraus, dass die verzögernde Wirkung dieser Salze durch die Löslichkeitsverminderung des Brom- bezw. Chlorsilbers bedingt ist. Die Verf. fanden ferner, dass Natriumsulfit in alkalischer Lösung das latente Bild zu entwickeln vermag, wenn auch erst nach tagelanger Einwirkung. Die Wirkung dieses Salzes beruht nicht auf dem Wegfangen des Luftsauerstoffs, sondern darauf, dass es die Löslichkeit des Bromsilbers in Folge Bildung einer complexen Verbindung erhöht. Endlich machten die Verf. die Beobachtung, dass es möglich ist, durch Ammoniumpersulfat die Solarisation aufzuheben. Badet man die solarisirten Platten 24 Stunden in 2,5-proc. Ammoniumpersulfat, so kann man sie mit Hydrochinon normal entwickeln. (Phot. Mittheil. *1902.* **39**, 223.) *f*

Tonverfahren mit thionsauren Bleiverbindungen.

Von Gebr. Lumière und Seyewetz.

Wenn man beim Ansetzen eines Tonfixirbades nach der gewöhnlichen Vorschrift das Bleisalz weglässt, so wird das Bad unwirksam. Dies zeigt sich jedoch nur dann, wenn die beiden Bestandtheile des Tonfixirbades, der Alaun und das Natriumthiosulfat, in kaltem Wasser gelöst wurden. Löst man dagegen diese beiden Körper in kochendem Wasser und lässt die Lösung bis zum anderen Tage stehen, ehe man das Goldsalz zusetzt, so bleibt das Bad wirksam. Nach den Untersuchungen der Verf. rührt dies daher, dass sich im letzteren Falle bei der Anwendung von kochendem Wasser als Lösungsmittel Pentathionsäure zu bilden scheint, welche die Reaction veranlasst. Die Pentathionsäure kann im Tonfixirbade die Stelle des Alauns vertreten; ein aus essigsaurem Bleioxyd, Natriumthiosulfat und Pentathionsäure bestehendes Bad tont ebenso gut wie ein Bad, welches durch Auflösen von Bleisalz, Alaun und Natriumthiosulfat in kochendem Wasser hergestellt wurde. Dieselben günstigen Ergebnisse erhält man, wenn man die Pentathionsäure und das essigsaure Bleioxyd durch eine gleiche Menge von pentathionsaurem Bleioxyd ersetzt. Das letztere stellt man dar, indem man eine Lösung von Pentathionsäure von 10° Bé. durch kohlensaures Bleioxyd neutralisirt. Die mit diesem Tonfixirbade behandelten Bilder auf Chlorsilberemulsionspapier scheinen sich in feuchter Luft ebenso gut zu halten, wie die mit Gold getonten Bilder. Wenn die Lösung des Natriumthiosulfates und diejenige des pentathionsauren Bleioxydes mit einander gemischt werden, entsteht ein Niederschlag, der nach den Untersuchungen der Verf. aus Schwefel und schwefligsaurem Blei besteht. Die Reaction vollzieht sich jedenfalls nach der folgenden Gleichung: $S_2O_3Na_2 + 2S_5O_6Pb = SO_3Pb + S + \begin{matrix} S_5O_6 \\ S_5O_6 \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} Na \\ Pb \\ Na \end{matrix}$. Das hierbei entstehende Doppelsalz von pentathionsaurem Natrium und Blei bildet den wirksamen Bestandtheil des Tonbades. Leider ist die Lösung dieses Doppelsalzes nicht sehr lange haltbar; nach dem Filtriren trübt sie sich langsam, ein krystallinischer Niederschlag setzt sich nieder, und gleichzeitig lässt die Wirksamkeit des Bades nach. Nach ungefähr 3 Monaten wirkt das Bad überhaupt nicht mehr. Der erwähnte Niederschlag besteht aus Schwefel, unterschwefligsaurem Blei und einem Natriumsalze, das die Verf. noch nicht mit Sicherheit bestimmen konnten. In Folge seiner Unbeständigkeit kann das Tonfixirbad mit pentathionsaurem Blei keine Anwendung in der Praxis finden. (Bull. Soc. Franç. Phot. *1902.* 2. Sér. **18**, 318.)

Dieser Verlust hat nicht viel zu bedeuten, da es sich bei diesem Verfahren unzweifelhaft um eine Schwefeltonung handelt, die zu unbeständigen Resultaten führt. *f*

17. Gewerbliche Mittheilungen.

Benzine für chemische Waschanstalten.

Von B. Šetlik und R. Urban.

Die Verf. beschreiben die verschiedenen Ursachen eines mangelhaften sogenannten „chemischen" Waschens und geben die Eigenschaften der zum Waschen bewährten Benzine an. Ein zu diesem Zwecke angewandtes, am meisten wegen seines niedrigen Preises vorgezogenes Petroleumbenzin soll ohne Feuchtigkeit sein und keine über 110° C. und unter 60° C. siedenden Bestandtheile enthalten. Sein specif. Gewicht allein ist nicht maassgebend. Das mangelhafte Waschen kommt auch manchmal davon, dass die Waare nicht genügend ausgetrocknet oder hygroskopisch ist. Die Verf. geben Analysen von drei Benzinen verschiedener Herkunft. Das Benzin I hat sich beim Waschen am besten bewährt, II und III waren schon minderwerthig.

Temperaturen, bei welchen verschiedene Fractionen destillirten.	I. Spec. Gew. 0,706	II. Spec. Gew. 0,700	III. Spec. Gew. 0,715
	Ueberdestillirt in Vol.-Proc.		
von 30—40° C.	Spuren	6,0	Spuren
„ 40—50° C.	9,0	13,0	2,0
„ 50—60° C.	9,0	17,0	4,0
„ 60—70° C.	23,0	16,0	12,0
„ 70—80° C.	27,0	19,0	35,0
„ 80—90° C.	13,0	12,0	19,0
„ 90—100° C.	12,0	11,0	19,0
„ 100—110° C.	6,0	4,0	3,0
über 110° C.	1,0	2,0	6,0
	fettartiger Rückstand.		

(Zprávy chem. odděl. technol. musea *1902*, 27.) *jc*

Zusammensetzung des Mikrosol.

Von G. Fendler.

Unter dem geschützten Namen Mikrosol kommt als „schimmel- und pilztödtendes Mittel" eine spangrüne Paste in den Handel, die in $2^1/_2$-proc. Lösung zum Anstreichen von Balken, Fussbodenlagern, Kellerwänden etc. verwendet werden soll. Die Masse riecht ziemlich stark nach schwefliger Säure, reagirt sauer und ist bis auf geringe Verunreinigungen in Wasser löslich; die Lösung wird durch Ammoniak tiefblau gefärbt. Das Mikrosol erwies sich als ein Gemisch von 10 Th. phenolschwefelsaurem Kupfer mit 75 Th. gepulvertem rohen Kupfersulfat und Zusatz von Wasser zur Pastenconsistenz. (Pharm. Ztg. *1902.* **47**, 599.) *s*

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