

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 11. October 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 82.)

No. 27. 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.

Ueber den Ersatz des Ammoniumnitrates im Beckmann'schen Apparate zur kryoskopischen Bestimmung durch Aether und über Aenderungen im Apparate selbst.

Von Sakussow.

Die Anwendung des Ammoniumnitrates als Kältemischung zu den Bestimmungen erscheint dem Verf. durch seinen relativ hohen Preis und die schwierige Wiedergewinnung als nicht zweckmässig, und er schlägt daher verdampfenden Aether als Kältequelle vor, welcher in dem von ihm abgeänderten Apparate durch eine Wasserluftpumpe zur Verdampfung gebracht wird. (Wojenno medizinski journal 1902. 80, 2403.) a

Die magnetischen Eigenschaften von Eisen und Stahl bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Von C. C. Trowbridge.

Die Temperatur, bei der die Versuche angestellt wurden, betrug -185°C . Die Permeabilität des flüssigen Sauerstoffs war grösser als die anderer Flüssigkeiten, blieb aber hinter der des Eisens weit zurück. Die Magnetisierbarkeit der Flüssigkeiten erschien als Function des Aggregatzustandes, nicht als Eigenschaft der Molekeln. Das magnetische Moment eines Stahlmagneten ist unabhängig von der Temperatur, bei welcher er magnetisiert wurde. Ein Temperaturwechsel verursachte einen Verlust an Magnetismus, der abhing von der Zusammensetzung und Härte des Stahles und der Anzahl der Grade, um welche sich die Temperatur änderte. Die magnetische Permeabilität von ausgeglühtem weichen Eisen ist geringer bei -185° als bei gewöhnlicher Temperatur, die von gehärtetem Eisen wird grösser bei der niedrigen Temperatur. Gehärteter Stahl verhielt sich wie weiches Eisen. Der Hysteresisverlust ist bei allen Temperaturen der nämliche. (Electric World and Engineer 1902. 40, 325.) d

Relative Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril.

Von H. Schlundt.

Die Ueberführungszahlen der Silber-Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind bei Lösungen von 1 g-Mol. Silbernitrat in

	Liter 1	2	4	10	40
Wasser	0,50	0,48	0,47	0,47	0,47
Pyridin	0,33	0,34	—	0,39	0,44
Acetonitril	0,38	—	0,42	0,45	0,47

In wässriger Lösung nimmt mit zunehmender Verdünnung die Schnelligkeit des Kations ab, in Pyridin und Acetonitril ist es umgekehrt. Die Erklärung dieses abweichenden Verhaltens wird darin vermuthet, dass sich im ersteren Falle complexe positive, im anderen complexe negative Ionen bilden. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 177.) u

Die Berechnung von Atomgewichten. Von F. W. Clarke. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 32, 219.)

2. Anorganische Chemie.

Mischkrystalle von Schwefel und Selen.

Von W. E. Ringer.

Geschmolzenes Selen und flüssiger Schwefel sind in jedem Verhältniss mischbar. Die geschmolzene Masse ist aber, sobald der Selengehalt etwa 10 Atom-Proc. übersteigt, schwierig zur Krystallisation zu bringen. Sogar bei ziemlich langsamer Abkühlung erstarrt die Mischung amorph, und besonders die selenreichen Mischungen können nur nach stundenlangem Erhitzen in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen völlig krystallinisch gemacht werden. Die krystallinisch gewordenen Mischungen bilden höchst wahrscheinlich immer nur Mischkrystalle, wie sich aus den Schmelzlinien ergeben hat; keine Andeutung für eine chemische Verbindung wurde gefunden. Aus den geschmolzenen Mischungen bildeten sich 3 Reihen von Mischkrystallen: a) eine Reihe monokliner Mischkrystalle (vom monoklinen Schwefeltypus) mit 0—27 Atom-Proc. Selen; b) eine Reihe monokliner Mischkrystalle (dritte Schwefelmodification?) mit etwa 50—82 Atom-Proc. Selen; c) eine Reihe von hexagonal-rhomboëdrischen Mischkrystallen (metallischer Selentypus) mit ± 87 bis

100 Atom-Proc. Selen. Bei den Krystallen der ersten Reihe hat sich gezeigt, dass sie unterhalb gewisser Temperaturen eine Umwandlung erleiden in rhombische Mischkrystalle, ähnlich der Umwandlung des monoklinen Schwefels in der rhombischen Modification. Diese Temperaturen liegen zwischen 95,5 und $\pm 75^{\circ}$. Bei den beiden anderen Reihen von Mischkrystallen hat sich keine solche Umwandlung gezeigt. Bei gewöhnlicher Temperatur bestehen: a) eine Reihe rhombischer Mischkrystalle mit 0 bis ± 10 Atom-Proc. Selen; b) eine Reihe Mischkrystalle der zweiten Reihe mit 55—75 Atom-Proc. Selen; c) eine Reihe von Mischkrystallen der dritten Reihe (hexagonaler Selentypus) mit 90—100 Atom-Proc. Selen. Alle diese Grenzen sind nur ziemlich rohe Annäherungen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 32, 183.) δ

Ueber die Verbindungen des Tellurs mit Jod.

Von A. Gutbier und F. Flury.

Tellur und Jod lassen sich einerseits in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, andererseits aber dürfte ebenso wenig eine Verbindung TeJ_2 existiren, wie eine analog constituirte Verbindung von Schwefel oder Selen mit Jod. Durch Reduction der Tellursäure mit Jodwasserstoffsäure entsteht Tellurtetrajodid TeJ_4 in reinem Zustande. Dasselbe wird durch Wasser glatt nach der Gleichung $\text{TeJ}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 4\text{HJ}$ zersetzt, ebenso wirkt Alkohol zersetzend auf das Product ein; durch Erhitzen wird das Jod ausgetrieben. Durch Auflösen des Tetrajodides in verdünnten Alkalien und Zugabe von Säuren wird sämmtliches in der Verbindung enthaltenes Jod ausgeschieden, welches so mit $\frac{1}{2}$ -Natriumthiosulfatlösung titirt werden kann. Auf gleiche Weise kann eine gewichtsanalytische Bestimmung beider Componenten in einer Portion ausgeführt werden. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 32, 108.) δ

Die Hydrate der Ueberchlorsäure.

Von H. J. van Wyk.

Die Darstellung der Säure HClO_4 geschah durch Destillation des Gemisches $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Verf. bestimmte hierauf die Schmelzpunktscurve aller Mischungen aus HClO_4 und H_2O . Es zeigte sich, dass diese sich aus den Schmelzpunktscurven von 5 Hydraten nebst der Eispunktscurve und der Curve für feste HClO_4 zusammensetzt. Letztere allein konnte nicht bestimmt werden. Die Schmelzpunktscurve des Monohydrates, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches bei 50° schmilzt, hat die grösste Ausdehnung. Neu entdeckt wurden die Hydrate mit 2, 3, 4 und 6 H_2O bezw. mit den Schmelzpunkten $-20,6^{\circ}$, -47° , -40° , -45° . Ausserdem besteht ein metastabiles Hydrat vom Schmelzpunkte -64° . (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 32, 115.) δ

Ueber die Einwirkung siedender Salzsäure auf Arsensäure.

Von Otto Hehner.

Im Jahre 1862 veröffentlichte R. Fresenius unter obigem Titel eine Arbeit¹⁾, in welcher er zeigte, dass beim Kochen von Natriumarsenat, „frei von jeder Spur arseniger Säure“, mit starker Salzsäure kleine, aber deutlich wahrnehmbare Mengen von Arsen sich verflüchtigen, indem die Destillate mit Schwefelwasserstoff geringe gelbe Niederschläge des Sulfides gaben. Bei Verwendung von Salzsäure, die mit ihrer doppelten Menge Wasser verdünnt war, konnte kein Arsen durch Schwefelwasserstoff in den ersten Antheilen des Destillates nachgewiesen werden, während in den letzten Antheilen der Beweis für verflüchtigtes Arsen erbracht werden konnte. Verf. hat die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure näher untersucht und gefunden, dass nicht die Salzsäure die reducirende Wirkung auf die arsensaure Verbindung ausübt, sondern dass vorhandene organische Substanzen die Reduction bewirken, so die auf den Destillationsgefässen aufgesetzten Korke und selbst in der Luft befindliche Staubtheilchen an der beobachteten Reduction schuld sind. (Analyst 1902. 27, 268.) γ

Beiträge zur Kenntniss des Ytterbiums.

Von Astrid Cleve.

Bei allen vom Verf. beobachteten und beschriebenen Reactionen hat sich das Ytterbium als ein rein dreiverthiges Element erwiesen. Die nahe Verwandtschaft zum Yttrium kommt besonders bei dem Plato-

¹⁾ Ztschr. anal. Chem. 1862. 1, 447.

cyantür zum Vorschein. Ytterbium kann mit Yttrium, Erbium, Gadolinium und vielleicht noch anderen, zur Zeit nicht rein dargestellten Metallen zu einer auf der Aehnlichkeit der Platocyanüre begründeten, natürlichen Gruppe zusammengestellt werden. Unter den genannten Metallen dürfte das Ytterbium die nächste Verwandtschaft zum Erbium aufweisen, sowohl betreffs der Zusammensetzung mehrerer Salze, als auch betreffs der relativ bedeutenden Löslichkeit des Sulfates. Das Ytterbium zählt zu den am wenigsten positiven der seltenen Erdmetalle und findet seinen Platz zwischen Thorium und Yttrium, weit hinter z. B. Praseodym, wenn die Ansicht Brauner's zutreffend ist, dass die Löslichkeit der Oxalate seltener Erden in neutralem Ammoniumoxalat auf der Bildung complexer Salze beruhe und dadurch für die relative Basicität der Erden maassgebend sei, indem ein lösliches Doppeloxalat in um so beträchtlicher Menge gebildet wird, je schwächer positiv die Erde ist. Das Chloroplatinat hat eine von dem bei anderen seltenen Erden gewöhnlichen Typus $RCl_3, PtCl_4 + nH_2O$ abweichende Zusammensetzung, nämlich $2YbCl_3, PtCl_4 + nH_2O$, während die Yttriumverbindung in gerade entgegengesetzter Richtung abweicht. Ytterbium bildet Oxysalze wie $(YbO)_2WO_4$, und die Ytterbinerde zeigt eine ziemlich grosse Indifferenz gegenüber Säuren. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 32, 129.) d

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Baryumborate. Von Louis Cleveland Jones. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 32, 164.)

3. Organische Chemie.

Die Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon. I.

Von B. Moritz und C. Schneider.

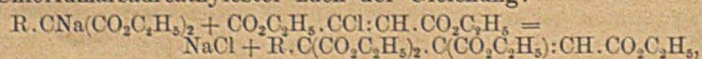
Der Ausgangspunkt zu den Arbeiten der Verf. war durch die im chemischen Grossbetriebe beobachtete Thatsache gegeben, dass fein vertheiltes metallisches Antimon bei Zutritt von Luft von wässrigen Lösungen gewisser organischer Säuren und ihrer sauren Salze aufgenommen wird. Es liess sich durch die bisher angestellten Versuche feststellen, dass die Löslichkeit des Antimons in einer gesetzmässigen Weise von dem Charakter der angewandten Säuren abhängt. Die Reactionsproducte des Antimons und der Lösungen wurden theils krystallinisch isolirt, theils führten die Versuchsdaten zu Schlüssen über die Zusammensetzung. Die bei der Auflösung des Antimons z. B. in der Lösung eines sauren citronensauren, äpfelsauren oder milchsäuren etc. Alkalisalzes unter Schütteln mit einem constanten Volumen Luft verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich aus der Druckabnahme, welche dem Partialdrucke des Sauerstoffs in der verwendeten Luft entspricht. Um die aufgenommene Antimonmenge mit dem absorbirten Sauerstoff zu vergleichen, muss das verwendete Antimonpulver vor dem Versuche von vorhandenem Oxyd befreit werden. Wässrige Lösungen von Glycerin, sowie wässriger Methyl- oder Aethylalkohol und ihre Aldehyde nahmen keine Spur Antimon auf. 10-proc. Rohrzuckerlösung liess ebenfalls nach tagelanger Einwirkung des Luftstromes keine Antimonaufnahme erkennen. Eine gewisse Gesetzmässigkeit in der Aufnahme von Antimon zeigen hydroxylierte aliphatische Säuren. Oxalsäure, Malon- und Bernsteinsäure nehmen ebenfalls Antimon auf. Von aromatischen Verbindungen ergaben einen negativen Erfolg: Phenol, Benzoësäure und Salicylsäure. Dagegen gaben Lösungen von freier Gallussäure und Tannin in wenigen Minuten antimonhaltige Niederschläge. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Ztschr. physik. Chem. 1902. 41, 129.) c

Die Einwirkung

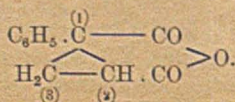
von Chlorfumarsäureäthylester auf Monoalkylmalonsäureester.

Von Siegfried Ruhemann.

Diese Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, Alkyl-derivate der Aconitsäure darzustellen. Obgleich die Einwirkung von Chlorfumarsäureäthylester auf das Natriumderivat des Malonsäureesters nicht den Carboxyaconitsäureäthylester ergab, sondern den Trimethylen-tetracarbonsäureäthylester, so ist dessen ungeachtet eine solche Umlagerung der ungesättigten Gruppe in Trimethylenverbindungen ausgeschlossen, wenn anstatt Malonsäureäthylester seine Monoalkyl-derivate verwendet werden. Ihre Natriumverbindungen reagieren in der That mit Chlorfumarsäureäthylester nach der Gleichung:



aber die Ausbeute an den Homologen des Carboxyaconitsäureäthylesters ist klein. Die Menge hängt von der Natur der Alkylgruppe im substituirten Malonsäureester ab und nimmt ab in dem Maasse, wie die Grösse des Radicals zunimmt. Verf. hat bisher nur die Hydrolyse des Phenylcarboxyaconitsäureäthylesters eingehender studirt und gefunden, dass eine Substanz von der Formel $C_{11}H_{13}O_3$ gebildet wird, welche das Anhydrid einer Dicarbonsäure ist. Nach seinem Verhalten ist das Product keine ungesättigte Verbindung, sondern ein Trimethylen-derivat von der Constitution:



(Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 1212.)

Ueber Versuche zur Darstellung des Tetramethylammoniums.

Von Wilh. Palmaer.

Verf. hat versucht, durch Elektrolyse des aus Tetramethylammoniumchlorid bereiteten Tetramethylammoniumhydrates, welches in flüssigem Ammoniak gelöst wurde, das Tetramethylammonium herzustellen. War in der Lösung Ueberschuss des Chlorides oder des Hydrates von Tetramethylammonium vorhanden, und wurde bei 30 V. Spannung durch die 8qcm Oberfläche haltenden Platinelektroden, die in 1,5 cm Abstand von einander sich befanden, ein Strom von etwa 0,6 A. geschickt, so traten an der Kathode sofort nach Stromschluss tiefblaue Schlieren auf, während die Flüssigkeit im Uebrigen farblos blieb. Die blaue Substanz hält Verf. für eine Lösung von Tetramethylammonium in flüssigem Ammoniak, eine Verbindung, welche äusserst unbeständig gegen Sauerstoff sein müsse. Die Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid gab ebensolche tiefblaue Schlieren, die nach des Verf. Ansicht wohl auf die Bildung einer Lösung von Tetraäthylammonium hindeuten. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 729.) d

Beiträge zum Studium des Betaïns.

Von Vl. Staněk.

Verf. hat das oft in den Zuckerfabriksproducten vorkommende Betaïn, besonders seine Zersetzungsproducte beim Erwärmen, näher studirt. Er hat das Betaïnchlorhydrat in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Std. auf 260—270° erwärmt. Als die erkalteten Röhren geöffnet wurden, war ein starker Druck vorhanden, und das entweichende Gasgemisch trübte Kalkwasser, roch nach Methylamin und hatte eine alkalische Reaction; es enthielt Kohlensäure und Trimethylamin. Der Rückstand in den Röhren war braun und krystallinisch und löste sich in Wasser bis auf einen amorphen (4—6 Proc.) Rückstand. Die mit Baryumhydroxyd destillirte Lösung gab Trimethylamin, wie aus dem ausgeschiedenen gelben Platinsalze festgestellt wurde. Der Rückstand nach der Destillation mit Baryumhydroxyd wurde durch Schwefelsäure von Baryum befreit und abgedampft und gab eine ungefärbte hygroskopische, krystallinische, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse, welche schön orange gefärbte Oktaëder des Platinsalzes des Tetramethylammoniums $[N(CH_3)_4]_2PtCl_6$ lieferte. Aus den Versuchen geht hervor, dass sich das Betaïnchlorhydrat nach folgender Gleichung zersetzt:



Die Anwesenheit von Humusstoffen und des Trimethylamins beweist, dass die Reaction nicht quantitativ verläuft. Bei einem Versuche wurden durch Zersetzen des Betaïnchlorhydrates 4,24 Proc. Trimethylamin und 33,88 Proc. Tetramethylammonium neben anderen Producten erhalten. (Listy cukrovarnické 1902. 20, 457.) jc

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke und über eine Jodverbindung des Amylodextrins.

Von Victor Syniewski.

Formaldehyd wirkt in concentrirter Lösung auf Stärke hydrolytisch ein, und zwar ist dieser Process eine Carbinolhydrolyse, da die entstandene Substanz Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Mit diesem carbinolhydrolytischen, sehr wahrscheinlich mit Amylodextrin identischen Producte geht Formaldehyd eine Verbindung ein, die äusserst leicht hydrolysirbar ist. Diese Verbindung kann direct aus Amylodextrin erhalten werden. Das aus Kartoffelstärke erhaltliche Amylodextrin giebt mit Jodjodkaliumlösung die allbekannte schöne blaue Färbung. Die Jodbestimmungen haben erkennen lassen, dass der aus Jod und Amylodextrin erhaltene Niederschlag constante Zusammensetzung hat, insofern Jod in einem gewissen Ueberschusse vorhanden ist. Verf. legt dem Niederschlage nachstehende Formel bei: $[(C_5H_9O_4 + \frac{1}{2}H_2O)J_3]_4$. Wenn man die vom Verf. aufgestellte Formel des Amylogenrestes zu Rathe zieht, so ist die Vermuthung berechtigt, dass das Jod an den 3 endständigen primären Alkoholgruppen $-CH_2OH$ gebunden ist. Aus der Untersuchung des Verf. folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das Formaldehydamylo-dextrin, welches mit Jod keine Färbung giebt, den Formaldehyd an den primären Alkoholgruppen gebunden enthält. Vollkommen erklärlich wird dann auch die Erscheinung der Farbenänderung während der Hydrolyse der mit Jod versetzten Lösung. Das Formaldehydamylo-dextrin enthält nämlich an den 3 Gruppen $-CH_2OH$ eines jeden Amylogenrestes auf irgend eine Art Formaldehyd gebunden, es kann deshalb das Jod nicht mehr binden, mit ihm also keine Färbung geben. In dem Maasse jedoch wie durch hydrolytische Abspaltung des Formaldehydes die einzelnen Gruppen $-CH_2OH$ frei werden, binden sie Jod und geben gefärbte Verbindungen. (Anz. Akad. Wissensch., Krakau 1902, 435.) j

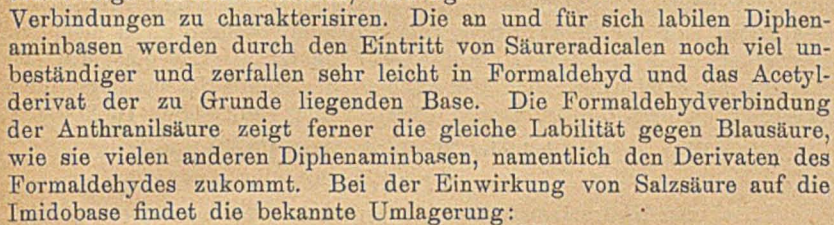
Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäure.

Von Gustav Heller und Georg Fiesselmann.

Versuche, Formaldehyd mit Anthranilsäure zu combiniren, sind bereits von verschiedenen Forschern angestellt worden, aber wenig erfolgreich gewesen. Die Verf. zeigen nun, dass eine Verbindung aus Formaldehyd und *o*-Amidobenzoësäure in Molecularverhältnisse 1:1

(Schiff'sche Base) nicht existenzfähig ist, sondern unter allen Versuchsbedingungen, welche zu krystallirten Producten führten, auch unter solchen, welche der Bildung einer einfachen Anhydroverbindung besonders günstig sind, eine dem Verhältnisse von 1 Mol. Aldehyd auf 2 Mol. Amidosäure entsprechende Substanz, also eine Diphenaminbase, erhalten wird. Dieses Condensationsproduct entsteht, und zwar ohne Nebenproducte, sowohl in alkoholischer, als auch in wässriger Lösung bei stetem Ueberschusse an Formaldehyd. Seine Constitution muss die folgende sein:

Die Eigenschaften dieser ersten Diphenaminbase, die ein Acetylderivat liefert, geben eine Erklärung für die bisherigen Misserfolge bei dem Bemühen, derartige Verbindungen zu charakterisiren. Die an und für sich labilen Diphenaminbasen werden durch den Eintritt von Säureradicalen noch viel unbeständiger und zerfallen sehr leicht in Formaldehyd und das Acetylderivat der zu Grunde liegenden Base. Die Formaldehydverbindung der Anthranilsäure zeigt ferner die gleiche Labilität gegen Blausäure, wie sie vielen anderen Diphenaminbasen, namentlich den Derivaten des Formaldehydes zukommt. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Imidobase findet die bekannte Umlagerung:



statt. Ferner discutiren die Verf. noch die Formeln der Benzoylderivate. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 324, 118.)

Einwirkung von Aethylendibromid auf *p*-Nitrosodimethylanilin.

Von Henry A. Torrey.

Wenn *p*-Nitrosodimethylanilin auf dem Wasserbade kurze Zeit mit einem grossen Ueberschusse an Aethylendibromid erwärmt wird, so erhält man mindestens 2 Producte, das Hydrobromid des *p*-Nitrosodimethylanilins und einen Körper, welcher aus 2 Mol. Base besteht, die durch einen Aethylenrest verbunden sind. Die Reaction kann, wie folgt, dargestellt werden: $4 \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} = 2 \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HBr} + [\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Dieser vom Verf. Dinitrosodimethylanilinäthylen genannte Körper ist eine schöne, tiefrothe, krystallinische Verbindung, welche unter Zersetzung bei etwa 234° C. schmilzt. Verf. erörtert hierauf die Entstehungsweise dieses Körpers und bespricht die Einwirkung von Mineralsäuren auf denselben. Wenn *p*-Nitrosodimethylanilin zu einer alkoholischen Lösung von Aethylendibromid gegeben und das Gemisch einige Zeit zum Sieden erhitzt wird, so zersetzt sich das zuerst gebildete rothe Aethylenderivat, die Nitrosogruppen werden zum Theil reducirt, und es bildet sich Tetramethyldiamidoazoxybenzol. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 107.)

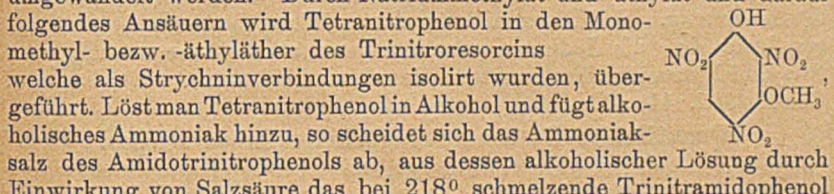
Das Tetra- und Pentanitrophenol und das Pentanitrophenylnitramin.

Von J. Blanksma.

Nach den Versuchen des Verf. verhalten sich Phenol- und Anilinderivate, welche zwei Nitrogruppen in der meta-Stellung haben, gegen Chlor und Brom, wie wenn diese Gruppen nicht vorhanden wären, d. h. es bilden sich Trichlor- und Tribromdinitrophenol bezw. die entsprechenden halogensubstituirten Anilinderivate. Lässt man auf ein durch Eis gekühltes Gemenge von 12 g Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. und 15 g Schwefelsäure allmählich 5 g *m*-Nitrophenol einwirken und erhitzt hierauf noch 15 Min. auf ca. 50°, so bildet sich eine ölige, beim Stehen krystallinisch erstarrende Schicht, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt werden kann. Der Körper ist ein Tetranitrophenol das sich jedoch in seinen Eigenschaften von dem von Nietzki dargestellten Tetranitrophenol unterscheidet; denn der neue Körper schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne jede Explosion. Beim Erhitzen des Tetranitrophenols mit Wasser wird die in der meta-Stellung sich befindende NO₂-Gruppe durch OH ersetzt, und man erhält das Trinitroresorcin. Bei der von Bantlin durchgeführten Umwandlung des *m*-Nitrophenols in Trinitroresorcin mittels kochender Salpetersäure muss daher das Tetranitrophenol als Zwischenproduct entstehen und durch das in der Salpetersäure enthaltene Wasser in das Trinitroresorcin umgewandelt werden. Durch Natriummethylat und -äthylat und darauf folgendes Ansäuern wird Tetranitrophenol in den Monomethyl- bezw. -äthyläther des Trinitroresorcins welche als Strychninverbindungen isolirt wurden, übergeführt. Löst man Tetranitrophenol in Alkohol und fügt alkoholisches Ammoniak hinzu, so scheidet sich das Ammoniak-salz des Amidotrinitrophenols ab, aus dessen alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Salzsäure das bei 218° schmelzende Trinitramidophenol erhalten werden kann. Wie mit Ammoniak, so reagirt das Tetranitrophenol auch mit Methylamin, wobei die Methylaminverbindung des Methylamidotrinitrophenols $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (3:2:4:6:1) in langen gelben Nadeln, welche bei 215° schmelzen, erhalten wird. Das aus der alkoholischen Lösung der Methylaminverbindung unter Einwirkung von Salzsäure entstehende Methylamidotrinitrophenol schmilzt bei 156° und wird durch Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. in das Trinitrophenylmethylnitramidophenol übergeführt. Mit Anilin bildet Tetranitrophenol



ein Anilidotrinitrophenol $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, gelbe, bei 165° schmelzende Krystalle. Trägt man in eine Mischung von Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung vorsichtig Dinitrophenol (1,3,5) ein, so bildet sich das Pentanitrophenol welches sich in schönen, in ihrem Aussehen an Pikrinsäure erinnernden und bei 190° schmelzenden Krystallen abscheidet. In dem Pentanitrophenol werden beim Kochen mit Wasser die beiden in der meta-Stellung 3 und 5 sich befindenden NO₂-Gruppen durch OH-Gruppen ersetzt unter Bildung von Trinitrophenolglucin. Letzterer Körper wurde schon früher aus Dinitrophenol (1,3,5) durch Kochen mit Salpetersäure erhalten, wobei das als Zwischenproduct sich bildende Pentanitrophenol durch das in der Salpetersäure enthaltene Wasser in das Trinitrophenolglucin übergeführt wird. Natriummethylat bezw. -äthylat führt das Pentanitrophenol in den Dimethyl- bezw. Diäthyläther des Trinitrophenolglucins über. Unter Einwirkung von alkoholischem Ammoniak liefert das Pentanitrophenol direct ein Diamidotrinitrophenol kleine, gelbe Kryställchen, welche sich bei 270° zersetzen. Auch ein dem Diamid entsprechendes Dianilidotrinitrophenol hat Verf. erhalten. Während die Derivate des Tetranitrophenols, das noch ein Atom Wasserstoff enthält, mit Cyankalium unter Bildung einer tiefrothen Lösung reagiren, verhalten sich die verschiedenen Derivate des Pentanitrophenols Cyankalium gegenüber ganz indifferent. Ein analoges Verhalten wie die verschiedenen Nitrophenole zeigen auch die alkylirten Nitraniline gegen Salpetersäure. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 254.)



Die Nitrirung und Bromirung einiger Derivate des Methyl- und Dimethylanilins.

Die Nitrirung und Bromirung einiger Derivate des Methyl- und Dimethylanilins.

Von J. Blanksma.

Verf. sucht den Einfluss festzustellen, welchen Chlor- und Bromatome, sowie Nitro-, Cyan- und Carboxylgruppen in der ortho-, para- und meta-Stellung bei der Substitution in alkylirten Anilinen ausüben. Aus den Untersuchungsergebnissen ist Folgendes hervorzuheben: Bei der Einwirkung von Brom auf Derivate des Methyl- und Aethylanilins nehmen die Bromatome stets die freien ortho- und para-Stellungen ein; ebenso verhält es sich bezüglich der Nitrogruppen, nur tritt ausserdem eine Nitrogruppe in die Seitenkette an die Stelle des Wasserstoffatoms der NHCH₃-Gruppe. Die Carboxylgruppe, welche sich in Bezug auf die NHCH₃-Gruppe in der ortho- und para-Stellung befindet, kann durch Brom, sowie durch NO₂ ersetzt werden. Die Besetzung der meta-Stellungen durch Chlor, Brom, sowie durch die Nitro- und Methylgruppen hindert den Eintritt von Bromatomen, sowie von Nitrogruppen in die ortho- und para-Stellungen nicht. Sehr verschieden bezüglich der Substitutionsfähigkeit verhalten sich bekanntlich *m*-Dinitrobenzol und Dinitrophenol (1,3,5). Während das letztere leicht mit Brom und Salpetersäure unter Bildung von Tribromdinitrophenol und von Pentanitrophenol reagirt, wird Dinitrobenzol von Brom gar nicht, von Salpetersäure erst bei längerem Kochen angegriffen. Gerade so indifferent erweist sich Dinitroanisol gegen die genannten Reagentien. Die Reaktionsfähigkeit des *m*-Dinitrophenols gegenüber der Salpetersäure, sowie anderen Reagentien ist daher auf die Gegenwart des Hydroxylwasserstoffs zurückzuführen, und Verf. vermuthet, dass dieses Wasserstoffatom zuerst angegriffen und durch NO₂ bezw. Brom oder eine andere Gruppe ersetzt wird; durch moleculare Umlagerung soll dann erst das Substitutionsproduct entstehen, welches die Nitrogruppe im Benzolkern enthält, während das Wasserstoffatom aus der ortho- bezw. para-Stellung in die Seitenkette wandert. Diese Substitution bezeichnet Verf. auch als indirecte. Im Allgemeinen geht diese indirecte Substitution leichter vor sich als die sogen. directe Substitution, bei welcher die Wasserstoffatome direct durch die substituierenden Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. Bei der indirecten Substitution können verschiedene Atome oder Gruppen durch andere in einer bestimmten Reihenfolge ersetzt werden. So lassen sich die Gruppen CH₃, CH₂OH, COOH und SO₂OH in der ortho- und para-Stellung durch Brom und schliesslich durch die Nitrogruppe ersetzen. Vergleicht man diese Art der Substitution mit der directen, z. B. mit der Nitrirung der Benzoësäure oder der Benzolsulfosäure, so ergiebt sich sofort der gewaltige Unterschied beider, denn in den letzten beiden Körpern kann weder die COOH-Gruppe, noch die SO₂OH-Gruppe durch Brom oder NO₂ substituirt werden. Auch in das Tribrombenzol (1,3,5) kann man 1-3 NO₂-Gruppen einführen, ohne dass eine Substitution eines Bromatoms stattfindet, obgleich in diesem Körper die Nitrogruppen dieselben Stellungen einnehmen, wie in dem Tribromphenol. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 269.)

Ueber die Grenzzender Bildung der Diazoaminverbindungen und über gewisse Azofarbstoffe.

Von St. Niementowski.

Verf. hat das Verhalten einer Reihe primärer aromatischer Amine gegenüber salpetriger Säuren geprüft. Dabei handelte es sich hauptsächlich um Bestimmung derjenigen Säuremenge, bei welcher die Entstehung der Diazoaminverbindungen unterbleibt, und um die Erforschung der Abhängigkeit dieser Grösse von der Natur und Stellung der neben

der Aminogruppe im Benzolkern des aromatischen Amins enthaltenen Substituenten. In den Kreis der Untersuchung wurden einbezogen die 3 isomeren Toluidine, das *m*-Xylidin, die beiden isomeren Naphthylamine, alle 3 isomeren Chlor- und Nitraniline, Aminophenole, Aminobenzonitrile und Aminobenzoesäuren. Im Grossen und Ganzen hat sich die Voraussicht bestätigt, dass die Entstehung der Diazoaminverbindungen aus denjenigen Aminokörpern begünstigt wird, welche einen wenig ausgesprochenen chemischen Charakter haben, deren Basicität also durch Anwesenheit von Chlor, Nitrogruppen, Cyangruppen und dergl. herabgesetzt ist. Es sind dies durchgehends Körper, deren Salze in wässrigen Lösungen stark hydrolytisch gespalten sind. Dahingegen erfolgt die Bildung der Diazoaminverbindungen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen in verhältnissmässig geringen Mengen bei den 3 isomeren Toluidinen, beim *m*-Xylidin, den isomeren Aminophenolen und Aminobenzoesäuren. Die beiden Naphthylamine nehmen bezüglich ihrer Diazotirungsfähigkeit bis zu einem gewissen Grade eine Mittelstellung ein. Im Laufe dieser Untersuchungen bot sich öfters die Gelegenheit dar zur Ergänzung mancher Lücken in den Reihen der Diazoaminverbindungen und der einfachsten β -Naphtholazofarbstoffe. Gelegentlich der näheren Untersuchung der 3 isomeren Dichlordiazoaminobenzole wurde ein unerhofft und recht merkwürdiger Unterschied beobachtet in ihrer Umwandlungsfähigkeit zu isomeren Dichloraminoazoverbindungen. Verf. fand, dass nur 3,3'-(*m*-)Dichlordiazoaminobenzol mit salzsaurem *m*-Chloranilin glatt unter Bildung des 4-Amino-2,3'-dichlorazobenzols reagiert, während das vom *o*-Chloranilin derivirende 2,2'-(*o*-)Dichlordiazoaminobenzol die Aminoazo-Umlagerung derart schwer eingeht, dass das entsprechende Derivat, das 4-Amino-3,2'-dichlorazobenzol, in einer Ausbeute von kaum 2 Proc. der theoretisch zu erreichenden entsteht. Man hat es hierbei also mit einem seltenen Falle einer sterischen Hinderung der Aminoazo-Umlagerung zu thun. (*Anz. Akad. Wissensch., Krakau 1902, 413.*) γ

Ueber die Rothpigmente der Alkannawurzel.

Von A. Gawalowski.

Die Alkannawurzel von *Anchusa tinctoria* enthält nach dem Verf. zwei Rothpigmente, von denen das eine durch Alkali blau, das andere grün gefärbt wird. Das Pigment, welches durch Alkali grün gefärbt wird im Benzinauszuge, bezeichnet Verf. als *Anchusasäure* mit der empirischen Formel $C_{30}H_{30}O_7$ (*diese dürfte nach bekannten Gesetzen nicht stimmen. D. Ref.*), während das im Alkohol-Aetherauszuge durch Alkali indigoblau gefärbte Pigment als *Alkannasäure* $C_{30}H_{28}O_8$ bzw. $(C_{15}H_{14}O_4)_2$ bezeichnet wird. Beide Säuren geben mit Metallen charakteristisch gefärbte Salze. (*Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902, 40, 1001.*) s

Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate. (5. Mittheil.) Von Henry L. Wheeler und George S. Jamieson. (*Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 743.*)

Ueber die Mutterlauge von der Darstellung des Jodoforms und des Dijoddithymols mittels Hypochlorite. Von Ferdinand Roques und Auguste Gerngross. (*Journ. Pharm. Chim. 1902, 6. Sér. 16, 211.*)

Die Entstehung von Acylaminen bei der Reaction zwischen Natriumsalzen einbasischer Säuren und salzsauren Aminen. Von Frederick L. Dunlap. (*Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 758.*)

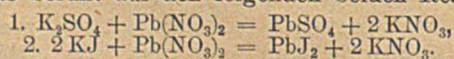
Einige Derivate des Dichlordinitrobenzols-1,3,4,6. Von J. Blanksma und P. Meerum Terwoegt. (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902, 21, 286.*)

4. Analytische Chemie.

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in löslichen Sulfaten.

Von Yasujuro Nikaido.

Die Methode beruht auf den folgenden beiden Reactionen:



Unter geeigneten Bedingungen wurde gefunden, dass Bleisalze mit Jodiden in Gegenwart von Sulfaten nicht eher reagiren, als bis alle Schwefelsäure durch das Blei ausgefällt ist, worauf die gelbe Farbe des Bleijodides sichtbar wird. Daher ist es möglich, Kaliumjodid als Indicator für die Endreaction zwischen Blei und Schwefelsäure zu benutzen. Die Titrationen dürfen nie in warmen Lösungen ausgeführt werden, da das Bleijodid in heissem Wasser löslich ist; auch dürfen die Titrationen in keinem grossen Volumen der Lösung stattfinden. Wahrscheinlich lässt sich die Methode auf alle löslichen Sulfate anwenden, unter folgenden Voraussetzungen: 1. Die Ausführung geschieht in verdünntem Alkohol, d. h. 50—70-proc. Alkohol, wenn eine $\frac{n}{10}$ -Bleinitratlösung benutzt wird, und 50—60-proc. Alkohol, wenn eine $\frac{n}{2}$ -Bleinitratlösung verwendet wird. 2. Salpetersäure, Salzsäure, Natriumacetat und Substanzen, welche mit Blei unlösliche Verbindungen bilden, müssen vermieden werden. 3. Bei gefärbten Sulfaten ist die Base, welche der Verbindung die Farbe verleiht, durch Ausfällung zu entfernen, d. h. wenn Kupfersulfat vorliegt, wird das Kupfer durch Zink oder Aluminium ausgefällt. Aus Eisenammoniumsulfat fällt man das Eisen durch Kaliumhydroxyd. 4. Wenn Sulfate der Schwermetalle, wie Ferrosulfat, Eisenoxydulammoniumsulfat,

Zinksulfat etc., zu analysiren sind, so sind ein paar Tropfen Essigsäure zuzusetzen, um die Bildung basischer Sulfate zu verhindern. 5. Die Titrationen muss man in kleinen Volumina einer kalten Lösung vornehmen, indem man 0,2 g Kaliumjodid auf je 25 ccm der Lösung gebraucht. (*Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 774.*) γ

Ueber ein Verfahren zur Bestimmung löslicher Jodide.

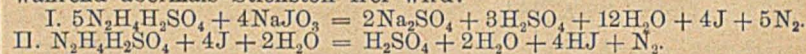
Von E. Richard.

Die vom Verf. vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man auf das Jodid eine Säure und ein Jodat im Ueberschusse reagiren lässt, wobei Jod austritt; die Reaction lässt sich folgendermassen schreiben: $5KJ + JO_3K + \text{Säure} = 6J + 3H_2O + \text{Kaliumsalz}$. Von dem so abgeschiedenen Jod stammen $\frac{5}{6}$ aus dem Jodid. Nach dem Freimachen des Jodes und vor dem Titriren mit Natriumhyposulfit muss man den Säureüberschuss beseitigen. Als Säure benutzt Verf. Weinsäure, als Neutralisationsmittel für den Ueberschuss der Säure Natriumborat oder besser Dinatriumphosphat. (*Journ. Pharm. Chim. 1902, 6. Sér. 16, 207.*) γ

Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie.

Von E. Riegler.

Lässt man Hydrazinsulfat auf ein jodsaures Salz einwirken, so entsteht zunächst freies Jod und Stickstoff; das freie Jod setzt sich jedoch durch weitere Einwirkung von Hydrazinsulfat in Jodwasserstoff um, während abermals Stickstoff frei wird:



Hiernach entsprechen 6 Mol. Stickstoff = 4 Mol. Jodsäure (HJO_3); also 1 mg Stickstoff = 4,175 mg Jodsäure, oder 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck = 5,2216 mg Jodsäure (HJO_3). Da das Aequivalentgewicht der verschiedenen Basen bekannt ist, kann man aus der Menge der Jodsäure, welche zur Neutralisation der Lösung einer Base erforderlich ist, bzw. aus den bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf das gebildete Jodat frei werdenden ccm Stickstoff die Base berechnen. Die Bestimmung wird in dem Knop-Wagner'schen Azotometer ausgeführt, indem man zunächst höchstens 30 ccm der Lösung der zu prüfenden Base nach Zusatz von Phenolphthalein mit 2-proc. Jodsäurelösung neutralisirt und die Flüssigkeit mit 10—15 ccm Wasser in die äussere Abtheilung des Entwicklungsgefässes des Azotometers spült, während das innere Gefäss mit 0,5 g Hydrazinsulfat beschickt wird. Das Entwicklungsgefäss wird hierauf luftdicht verschlossen und in bekannter Weise gekühlt; andererseits stellt man in der graduirten Bürette nach Entfernung des Glashahnes des Verbindungsrohres das Wasserniveau auf den Nullpunkt ein. Nach ca. 10 Minuten wird der Glashahn wieder so eingesetzt, dass das Entwicklungsgefäss mit der graduirten Bürette communicirt. Man nimmt jetzt das Entwicklungsgefäss aus dem Kühlgefäss, lässt etwa 10 ccm Wasser aus der ungetheilten Bürette abfliessen und schüttelt das Entwicklungsgefäss ca. $\frac{1}{2}$ Minute kräftig. Das Schütteln wird so lange wiederholt, bis der Inhalt des Entwicklungsgefässes farblos geworden ist. Da das Wasser in der ungetheilten Bürette in Folge des frei werdenden Stickstoffs steigt, muss man eine entsprechende Menge Wasser abfliessen lassen. Nach Beendigung des Versuches wird das Entwicklungsgefäss abermals gekühlt und das Stickstoffvolumen nach Einstellung des Wasserniveaus abgelesen und reducirt. Ist das Aequivalentgewicht der verwendeten Base = E, die zur Neutralisation erforderliche Menge Jodsäure = P, so haben wir $x : E = P : 175,85$, in welcher Proportion x = der Menge der Base, 175,85 das Aequivalentgewicht der Jodsäure ist. $x = \frac{P \cdot E}{175,85}$. Die er-

mittelten ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck seien = V, so haben wir $P = V \cdot 5,2216$ und hieraus $x = \frac{5,2216}{175,85} \cdot V \cdot E$ oder = 0,0297 · V · E., d. h. man erhält die Menge x der angewandten Base durch Multiplication der gefundenen und reducirt ccm Stickstoff mit 0,0297 und mit dem Aequivalentgewichte der Base. Bei einer Bestimmung soll höchstens so viel von einer Base verwendet werden, dass auf keinen Fall mehr als 12 ccm der 2-proc. Jodsäurelösung zur Neutralisation erforderlich sind, da anderenfalls die Bürette den frei werdenden Stickstoff nicht zu fassen vermag. Soll Ammoniak in obiger Weise bestimmt werden, so empfiehlt sich als Indicator eine 0,2-proc. alkoholische Lösung von Guajakol-Diazonitrilin an Stelle des Phenolphthaleins. (*Ztschr. anal. Chem. 1902, 41, 413.*) st

Quantitative Bestimmung geringer Arsenmengen.

Von C. Mörner.

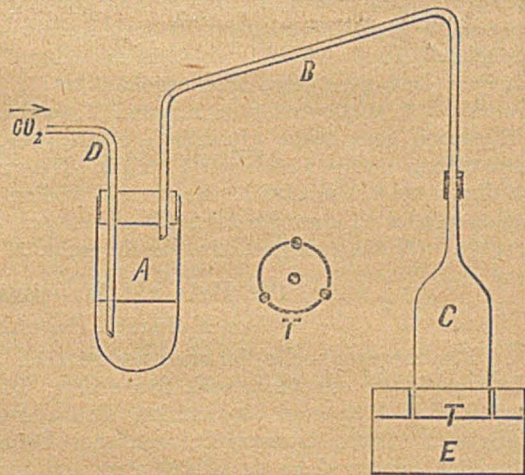
Nach den Versuchen des Verf. wird Arsentrisulfid in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat glatt zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydirt: $5As_2S_3 + 28KMnO_4 + 27SO_3 = 5As_2O_5 + 14K_2SO_4 + 28MnSO_4$. Da der Permanganatüberschuss nach dem Ansäuern der Lösung mit Oxalsäure zurücktitrirt werden kann, eignet sich das Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Arsens, vorausgesetzt, dass die vorliegende Arsenmenge 0,5 mg nicht übersteigt. Handelt es sich um die Ermittelung des Arsengehaltes in Tapeten, Stoffen, so werden diese nach Schneider der Destillation mit conc. Salzsäure unterworfen, wobei man das übergehende Arsenichlorid mit verdünnter Salpetersäure auffängt

und zur Trockne eindampft. Da das Destillat stets organische Substanz enthält, so oxydirt Verf. diese mittels 5-proc. Kaliumpermanganatlösung, indem er den Eindampfrückstand zunächst 1 Minute lang mit 2 ccm 0,5-proc. Kalilauge erwärmt, alsdann 2 ccm Permanganatlösung hinzugeibt und 3 Min. lang erwärmt. Jetzt werden 2 ccm 5-proc. Schwefelsäure hinzugesetzt und nach abermaligem 3 Minuten langen Erwärmen noch 1 ccm 20-proc. Weinsäurelösung, um den Kaliumpermanganatüberschuss zu reduciren. Nachdem unter fortgesetztem Erwärmen Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, filtrirt man diese, versetzt das Filtrat mit 1 ccm einer 5-proc. Thioessigsäurelösung und erwärmt dasselbe noch einige Minuten. Das als Trisulfid abgeschiedene Arsen wird auf einem kleinen Filterchen gesammelt, zunächst 5 Mal mit je 2 ccm 0,5-proc. Schwefelsäure und hierauf 3 Mal mit je 2 ccm Wasser ausgewaschen. Das Lösen des Arsentrisulfides erfolgt auf dem Filter selbst, indem man den Trichter mit dem letzteren auf ein Kölbchen setzt, das 25 ccm $\frac{n}{100}$ -KMnO₄, d. h. die zur Oxydation von 0,5 mg Arsen hinreichende Menge Kaliumpermanganat enthält, und das Filter 3 mal mit je 2 ccm 0,5-proc. Kalilauge übergiesst. Nachdem die Arsenlösung mit der Permanganatlösung gemischt ist, lässt man 5 ccm 5-proc. Schwefelsäure und eine den 25 ccm Permanganatlösung entsprechende Menge $\frac{n}{100}$ -Oxalsäurelösung hinzufliessen, erwärmt hierauf, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, und titirt den Ueberschuss an Oxalsäure mit $\frac{n}{100}$ -KMnO₄ zurück. Von den verbrauchten ccm Permanganat müssen 0,3 ccm als Correctur für die vorhandene, aus dem Filter stammende organische Substanz in Abzug gebracht werden. Da nach obiger Gleichung zur Oxydation von 5 Mol. As₂S₃ 28 Mol. KMnO₄, oder für 1 Atom Arsen = 5,6 Mol. KMnO₄ erforderlich sind, so entspricht 1 ccm $\frac{n}{100}$ -KMnO₄ = 0,0563 mg Arsen. Ammoniak darf man zum Lösen des Arsentrisulfides nicht verwenden, da in diesem Falle keine constanten Zahlen erhalten werden. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 397.) *st*

Versuche zur colorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure.

Von J. Mai.

Des Verf. Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des Arsens gründet sich darauf, dass das Arsen als Arsenchlorür destillirt und auf einem Tuche, das in Schwefelwasserstoffwasser eintaucht, als Sulfid niedergeschlagen wird. Der hierbei verwendete Apparat besteht aus einem dickwandigen Reagensglase *A*, in welchem die arsenige Säure mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. vorsichtig erwärmt und als Arsenchlorür durch das Rohr *B* in das erweiterte Glasgefäss *C* destillirt wird, während man durch Rohr *D* einen regelmässigen Kohlen säurestrom hindurchleitet. Der untere Rand des Gefässes *C* wird auf der inneren Seite mit Vaseline bestrichen, und die Mündung des Gefässes mittels



Gummiringes mit einem feuchten Tuche *T* umgeben, in das mit einer Nadel einige Oeffnungen gestochen werden. Vor Beginn eines Versuches leitet man 5 Min. lang Kohlen säure durch den Apparat und bringt hierauf die mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser gefüllte Schale *E* so an das Gefäss *C*, dass das Tuch mit seiner ganzen Fläche benetzt wird. Jetzt erwärmt man den Inhalt des Reagensglases vorsichtig, so dass die Säure nur wenig in's Sieden kommt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich auf der inneren Seite des Tuches ein aus Schwefelarsen bestehender Niederschlag ab, aus dessen Stärke der Arsengehalt geschätzt werden kann. Gegen Schluss der Operation kann die Temperatur etwas gesteigert werden; jedoch darf man auf keinen Fall so stark erhitzen, dass wässrige Salzsäure überdestillirt. Die Dauer eines Versuches soll höchstens 1 Std. betragen. Nach Beendigung des Versuches wird die Schale mit dem Schwefelwasserstoffwasser entfernt, das feuchte Tuch von dem Gefäss *C* abgenommen und getrocknet. Noch 0,1 mg Arsen giebt bei obiger Arbeitsweise einen deutlichen Beschlag, und es lassen sich weitere $\frac{1}{10}$ mg Arsen bis zu 0,6 mg durch die Stärke des Beschlages sicher unterscheiden. Bei noch grösseren Mengen Arsen ist eine Zunahme erst bei einer Differenz von 0,2 mg zu erkennen. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 362.) *st*

Verluste an Quecksilber bei dessen Ermittlung in Vergiftungsfällen.

Von C. Pierpaoli.

Die Ursache des schon von Fresenius erwähnten Verlustes eines Theiles des Quecksilbers, wenn die thierischen Substanzen nach der Fresenius-Babo'schen Methode zerstört werden, hat nach dem Verf. folgende Ursachen. In dem Niederschlage, welcher aus der nach der Zerstörung resultirenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff erhalten

wird, ist das Quecksilbersulfid von organischen chlorhaltigen Substanzen begleitet, von denen es durch Waschen nicht befreit werden kann; im Gegentheile wird durch zu lange Waschung Quecksilbersulfid selbst in colloidalen Zustände mit weggebracht. Wenn später das getrocknete unvermeidlich unreine Quecksilbersulfid mit Salpetersäure und nachher mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, um die Zerstörung der organischen Substanz zu vervollständigen, so wird ein Theil des Quecksilbers von dem anwesenden Chlor in Quecksilberchlorid verwandelt, und dieses verdampft bei der Erwärmung mit Schwefelsäure. Andererseits hat in der That Verf. festgestellt, dass die Bedingung für den Verlust an Quecksilber in der Anwesenheit des Chlors zu suchen ist, und dass beim Erwärmen des Quecksilberchlorids mit Schwefelsäure, auch bei einer 170° nicht übersteigenden Temperatur, das Quecksilbersalz nicht angegriffen wird, sondern als solches sich verflüchtigt. (Boll. chim.-farmac. 1902. 41, 561.) *5*

Vergleichende Stickstoffbestimmungen nach der Methode des Verbandes der landw. Versuchsstationen i. D. R. und der Gunning-Atterberg'schen Modification.

Von O. Kellner.

Nach den Beschlüssen der 17. Hauptversammlung des Verbandes sollten vergleichende Stickstoffbestimmungen ausgeführt werden mit folgenden Methoden: 1. Verbandsmethode: Zur Aufschliessung der zu untersuchenden Substanz ist eine conc. Schwefelsäure zu verwenden, welche in 1 l 200 g Phosphorsäureanhydrid enthält, und ferner ist dem Aufschliessungsgemische bei jeder Bestimmung 1 Tropfen (ca. 1 g) Quecksilber zuzusetzen; die Aufschliessdauer soll 3 Std. betragen. 2. Gunning-Atterberg'sche Modification des Kjeldahl'schen Verfahrens: 1—2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstofffreier conc. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas (ca. 1 g) Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Min. erreicht ist; darauf werden 15—18 g Kaliumsulfat zugegeben, und die Mischung wird weiter gekocht; nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch weitere 15 Min. fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Min. langem Stehen mit Wasser verdünnt. Bei Substanzen, welche nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zugegeben werden. — An der Prüfung haben sich 7 Versuchsstationen beteiligt. Aus den mitgetheilten Analysenzahlen geht hervor, dass die Gunning'sche Modification um ein Geringes höhere Resultate als die Verbandsmethode liefert, dass dieselbe ebenso zuverlässig wie die vom Verbands bisher befolgte Methode der Stickstoffbestimmung ist. (Landw. Versuchsstat. 1902. 57, 297.) *w*

Beiträge zur Untersuchung der Grubenwetter.

Von F. Schreiber.

Von der Bergpolizei wird eine Untersuchung der Grubenwetter auf Methan, Kohlensäure und auch Sauerstoff verlangt. Für die Bestimmung der ersten beiden Gase wird fast allgemein der Brookmann-Schondorf'sche Schlagwetteruntersuchungsapparat angewendet, für die gleichzeitige Sauerstoffbestimmung war derselbe aber nicht eingerichtet. Um den Verwendungsbereich des genannten Apparates zu vergrössern, vervollständigt Verf. denselben dadurch, dass er zunächst statt einer Bürette zwei Messbüretten von gleichem Volumeninhalte verwendet. Die Messbüretten sind oben kugelförmig erweitert und in 500 Theile getheilt. Der ganze Apparat besteht aus 2 Theilen, der rechte Theil trägt das Kohlensäureabsorptionsgefäss und eine Glasbirne zur Verbrennung des Methans mittels Platinspirale, der linke Theil trägt die Absorptionsgefässe für Kohlenoxyd und Sauerstoff. Der Apparat hat Quecksilberfüllung. Der combinirte Apparat soll noch den Zweck erfüllen, Methan in Gasen von hohem Stickstoffgehalte, wie derselbe in Grubenbrandgasen vorkommt, schnell und genau bestimmen zu können. Verf. giebt eine Analyse einer Gasprobe aus einem abgedämmten Grubenbrandfelde und macht nähere Angaben über Benutzung des Apparates bei Untersuchung eines so sauerstoffarmen Gases. (Glückauf 1902. 38, 863.) *u*

Ueber den qualitativen Nachweis der Citronensäure im Weine.

Von J. Schindler.

Nach den Untersuchungen des Verf., welche dadurch veranlasst wurden, dass die zur Einfuhr nach Oesterreich bestimmten Weine mitunter Citronensäure enthalten, lässt sich der heutige Stand der Frage des qualitativen Nachweises der Citronensäure, wie folgt, zusammenfassen: 1. Die älteren Methoden des Citronensäurenachweises sind zum Theile gänzlich unbrauchbar, theilweise wieder zu complicirt und zeitraubend, als dass sie sich einen allgemeinen Eingang in die Praxis der Weinuntersuchung verschaffen könnten. 2. Die sogen. Möslinger'sche Methode, und zwar insbesondere die von San Michele aus vereinfachte Form derselben, lässt an Einfachheit und Raschheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig, versagt aber, wenn Weine mit höheren Gehalten an Aepfelsäure vorliegen. 3. Einen jeden Zweifel ausschliessenden Nachweis der Citronensäure gestattet auch in aussergewöhnlich säurereichen Producten die in San Michele ausgearbeitete sogen. Barytmethode. Dieselbe ermöglicht eine leichte Abtrennung der Aepfelsäure von der Citronensäure und beseitigt hiermit den störenden Einfluss der ersteren. Die Probe basirt auf der verschiedenen Löslichkeit der beiderseitigen

Barytsalze. 4. Geschichte der Citronensäurenachweis nach der vereinfachten Möslinger'schen Methode, dann ist, um eine etwaige Irrung auszu-schliessen, eine mikroskopische Identificirung der gefundenen Citronensäure unbedingt erforderlich; der mikroskopische Nachweis ist aber der Controle wegen auch dann zu empfehlen, wenn der chemische Nachweis der Citronensäure nach der Barytmethode geschah. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Oesterr. 1902. 5, 1053.) *o*

Nachweis der hauptsächlichsten Verunreinigungen des Anthracens.
Von H. Behrens.

Um in dem Anthracen Carbazol nachzuweisen, extrahirt man das fragliche Präparat bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigäther und dampft den Auszug zur Trockne ein. Wird der hierbei hinterbleibende Rückstand abermals mit einigen Tropfen Essigäther aufgenommen und die Lösung der Verdunstung auf einem Uhrglase überlassen, so scheidet sich das Carbazol am Rande, das Anthracen in der Mitte des Uhrglases ab. Mittels einer Nadel entnimmt man eine kleine Menge der ersteren Substanz und fügt einen kleinen Tropfen Nitrobenzol hinzu, in welchem einige Kryställchen Phenanthrenchinon suspendirt sind. Bei Gegenwart von nur 0,5 Proc. Carbazol entstehen kupferfarbige Krystallplättchen, während reines Anthracen keine Reaction giebt. Zum Nachweise von Phenanthren wird das zu prüfende Anthracen mit Benzol extrahirt und der Verdunstungsrückstand mit Nitrobenzol versetzt, das α -Dinitrophenanthrenchinon enthält. Aus einem Anthracenauszuge, welcher nur 1 Proc. Phenanthren enthält, scheiden sich mit dem genannten Reagens fast ausschliesslich die für die Verbindung des Phenanthrens mit α -Dinitrophenanthrenchinon charakteristischen braunen stäbchenförmigen Kryställchen ab. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 252.) *st*

Zur densimetrischen Zuckerbestimmung. Von Th. Lohnstein. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 664.)

Die maassanalytische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser. Von O. Schmatolla. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 697.)

Die Lake Superior-Feuerprobe für Kupfer. Von George L. Heath. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 699.)

Ueber die Bestimmung von Kupfer durch Kaliumpermanganat. Von H. A. Guess. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 708.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Bittere Milch und Käse.

Von F. C. Harrison.

Es handelt sich um eine Bitterkeit, die nicht sofort nach dem Melken wahrnehmbar war, wie in Fällen, wo die Art des Futters, die Lactationszeit oder Krankheiten der Euter verantwortlich zu machen sind, sondern um eine erst nach längerer Zeit hervortretende, also wahrscheinlich durch Mikroorganismen veranlasste. In der That erwies sich in einer reichen Bakterienflora der fraglichen Milch bzw. der daraus hergestellten Käse das constante Vorhandensein einer Torula, als T. amara bezeichnet, von entsprechenden Eigenschaften. Dieselbe macht nicht nur die Milch, sondern auch die Käse bitter und wird durch Säuren wenig beeinträchtigt. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 206.) *sp*

Zur Verwendung der Kindermehle in der Säuglingsernährung.

Von Josef Reichelt.

Hell's Extract zur Bereitung von Liebig's Malzsuppe ist in neuerer Zeit verbessert worden, indem Pflanzeneiweiss und Nährsalze hinzugefügt wurden und das Malzmehl lediglich aus enthülstem Malz gewonnen wird; zugleich wird durch ein neues Maisch- und Backverfahren — in strömendem Dampfe — Gewähr für Keimfreiheit geleistet. Mit diesem Präparate erzielte Verf. bei Säuglingen stets beträchtliche und andauernde Gewichtszunahme unter Fehlen aller ungünstigen Erscheinungen. Die Zusammensetzung ist die folgende:

100 g enthalten:	Die Asche von 100 g enthält:
Proteinstoffe 16,0 g	Kali 500 mg
Kohlenhydrate, (davon 56 Proc. löslich) 76,4 „	Natron 135 „
Asche 2,4 „	Calcium (?) 370 „
Cellulose 0,7 „	Magnesia 93 „
Rohfett 0,7 „	Eisen 32 „
Feuchtigkeit 4,5 „	Mangan Spuren
	Phosphorsäure 753 mg
	Chlor 248 „
	Schwefelsäure 83 „

(Wiener med. Presse 1902. 43, 1427.) *sp*

Chinesischer Reis.

Von Frank Browne.

Verf. hat eine Reihe von Untersuchungen einiger der billigsten Sorten von Reis, welche man in Hongkong erhält, unternommen. Was den Nährwerth dieses Reises anbetrifft, so sind die Resultate günstig. Besonders ist der Gehalt an Eiweissstoffen hoch in dem von den Hüllen befreiten sauberen Samenkorn; er beträgt im Mittel 7,12 Proc. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Analysenwerthe zusammengestellt. No. 9 wurde als guter Reis gekauft und soll als Norm dienen.

No.	Aussehen des Kornes	Farbe des Pulvers	Feuchtigkett	Asche	Fett	Eiweissstoffe od. N x 6,33	Stärke	Pflanzenfaser
1.	Mit Pulver bestreut	weiss	13,78	0,72	0,30	8,64	71,83	4,73
2.	Mit Pulver bestreut, (einige Hüllen vorhanden)	blass-gelb	13,13	1,09	0,56	5,56	71,19	8,47
3.	wie No. 2	desgl.	13,38	1,10	0,21	6,58	73,38	5,95
4.	viel Hüllen	grau	12,95	1,77	0,38	6,64	72,71	5,55
5.	Mit Pulver bestreut	weiss	13,15	0,64	0,35	7,82	75,71	2,93
6.	desgl.	desgl.	14,13	0,73	0,50	7,08	75,95	1,61
7.	desgl.	desgl.	13,47	0,59	0,30	7,08	76,93	1,63
8.	desgl.	desgl.	13,42	0,40	0,15	7,51	77,18	1,34
9.	Reines durchsicht. Korn	desgl.	13,25	0,38	0,34	7,21	76,68	2,14
10.	desgl.	desgl.	11,95	0,47	0,43	7,40	79,50	0,25

(Pharm. Journ. 1902. 4. Ser. 15, 276.) *7*

Kaffee-Ersatzstoffe.

Von R. Reiss.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass Spargelsamen in grossen Mengen geröstet und als Gemenge mit gemahlenem Kaffee, manchmal unter Cichorienzusatz, als Kaffee-Ersatzmittel in den Handel gebracht wird. Die Spargelsamen zeigen bei der mikroskopischen Untersuchung verdickte Zellwände, wie Dattelkern- und Steinnussgewebe, und liefern bei der Hydrolyse Mannose. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 690.) *s*

Einige Bemerkungen zu den Kapiteln „Kaffee“ und „Kaffee-Ersatzstoffe“ in den „Vereinbarungen“. Von T. F. Hanausek. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 657.)

Zur Honiguntersuchung. Von F. Marpmann. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 748.)

Directe Extractbestimmung im Bier. Von K. Ackermann und A. Steinmann. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 434.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Die Dauerhefepräparate des Handels.

Von Rudolf Rapp.

Auf die für therapeutische Verwendung wichtigsten Eigenschaften wurden die folgenden Präparate geprüft: 1. Acetondauerhefe (Zymim), 2. Levure de Bière Sécurité (belgische Fabrik), 3. Hefetabletten einer Münchener Firma, 4. Hefetabletten nach Roos, 5. Furonculin von H. de Pury. Den geringsten Wassergehalt hat 1, dann folgt 2. Die höchste Gährkraft besitzt wiederum 1, dann 2, während sie bei den übrigen Präparaten ganz fehlt. Praktisch steril, besonders frei von lebenden Hefezellen, erwiesen sich nur 1 und 3. Die verdauende Wirkung ist am stärksten bei 4, dann bei 1. Baktericid wirken 1 und 2. Es ergibt sich aus diesen Daten, dass die Acetondauerhefe am besten allen Anforderungen genügt. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1494.) *sp*

Die Hefe als Arzneimittel.

Von Heinrich Paschkis.

Für therapeutische Verwendung ist nach dem Verf. jede gährfähige Hefe geeignet, vor Allem auch Bäckerhefe. Die Prüfung der im Handel befindlichen Präparate beschränkte sich daher auf diejenige der Gährfähigkeit. Diese ist ausgezeichnet bei Dauerhefe von Schroder in München, levure sèche de bière Coirre und levure brute Couturieux, viel schlechter beim Furonculin der Gesellschaft „La Zymase“ und gar nicht vorhanden bei trockener Bierhefe von Haubner in Wien. (Wiener klin. Wochenschr. 1902. 15, 791.) *sp*

Vergleichende Untersuchungen über Aspirin Bayer und Acetylsalicylsäure Heyden.

Von Utz.

Das Aspirin oder die Acetylsalicylsäure $C_6H_4(O.CO.CH_3).COOH$ krystallisirt in weissen Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Die vergleichende Untersuchung ergab, dass beide Handelspräparate frei sind von freier Salicylsäure. Aus beiden wird durch Wasser, Speichel, Magensaft etc. innerhalb verhältnissmässig kurzer Zeit freie Salicylsäure abgespalten. Dies wird auch durch anhaltendes Reiben erreicht. Das Aspirin hat dieselbe therapeutische Wirkung wie das salicylsaure Natrium, ist aber frei von den unangenehmen Nebenerscheinungen des letzteren. (Pharm. Central-H. 1902. 43, 451.) *s*

Ueber die Herstellung des Adamkiewicz'schen Cancroins.

Von Heermann.

Mit Rücksicht auf den hohen Preis des von C. und R. Fritz vertriebenen Mittels weist Verf. darauf hin, dass Cancroin nach den Angaben von Adamkiewicz Phenol-Neurin-Citrat ist, und dass die Stammlösung nach folgendem Recepte zu wesentlich billigerem Preise in der Apotheke angefertigt werden kann: Neurin (25-proc. Lösung) 10,0, Acid. citric. q. sat. ad saturationem (1,82), Acid. carbolic. q. sat. (1,25), mit Wasser auf 27 g verdünnt. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 859.) *sp*

Ueber Pilulae Sanguinalis Krewel.

Von Eduard Kraus.

Jede Pille enthält die Bestandtheile von 5 g frischem Blute. In 100 Th. Sanguinal sind enthalten: 10 Th. krystallisirtes, chemisch reines Hämoglobin, eine Spur Mangan, 46 Th. natürliche Blutsalze, 44 Th. frisch bereitetes Muskelalbumin. Verf. setzt die Vorzüge dieser Componenten aus einander und berichtet über gute therapeutische Erfolge. (Allgem. med. Centralztg. 1902. 71, 852.) *sp*

Die Zusammensetzung des „Antimorphin“.

Von Otto Emmerich.

Verf. hat in dem Fromme'schen angeblich opiatfreien Präparate qualitativ Morphin festgestellt und es darauf zur genauen Untersuchung einer der ersten deutschen chemischen Fabriken übergeben. Hier wurde ein Gehalt von 1,404 Proc. wasserfreiem Morphin ermittelt. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 584.) *sp*

Vergl. hierzu die Arbeit von Fischer und Fendler²⁾.

Wirkung der Chromverbindungen auf Gelatine.

Von R. Namias.

Unter den Chromsalzen ist der Chromalaun dasjenige, welchem im höchsten Grade die Eigenschaft zukommt, die Gelatine unlöslich zu machen, nachdem ihre 20-proc. Lösung mit einer genügenden Menge Ammoniak versetzt und gekocht worden ist, um die saure Reaction zu neutralisiren. Wird in eine solche Lösung, die wahrscheinlich das Chrom als basisches Sulfat enthält, ein Gelatineblatt eingetaucht, so wird dasselbe nach einer Stunde vollkommen unlöslich. Wenn die saure Reaction nicht neutralisirt wird, bleibt das Chromsalz fast unwirksam: die Bedingung für die unlöslichmachende Wirkung ist eine schwache Basicität. Andere Chromsalze, wie das Chlorid, Acetat, Tartrat, sind, selbst nach Zusatz von Ammoniak, fast unwirksam. Diese Eigenschaft der Chromsalze könnte, wie in der Gerberei, auch für andere praktische Zwecke Verwendung finden. (Boll. chim.-farm. 1902. 41, 528.) *z*

Was lehrt die medicinische Casuistik über die jahreszeitlichen Schwankungen in der Stärke der officinellen Digitalisblätter?

Von Focke.

Die Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Beobachtungen über zeitliche Verschiedenheiten in der Wirkung der Digitalisblätter führt mit um so grösserer Uebereinstimmung, je sorgfältiger sie verfolgt wurden, zu dem Satze, dass die alten Blätter, etwa zu Anfang August, von den neuen um etwa das Vierfache übertroffen werden. (Ztschr. klin. Med. 1902. 46, 377.) *sp*

Die Cacaosamenschalen.

Von J. Decker.

Verf. behandelt die Darstellung des Theobromins aus den Cacaosamenschalen, ferner die Untersuchung der Xanthingruppe der Schalen, sowie die Auffindung der Schalen in Fabrikaten. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 436.) *s*

Die giftigen Arten der Familie Rhus:

Rhus diversiloba, Rhus Toxicodendron und Rhus venenata.

Von Karl Schwalbe.

Von Pfaff ist eine ölige Substanz, das Toxikodendrol, als Ursache der Giftwirkung erkannt worden. Diese findet sich nach dem Verf. im Blütenstaube, ferner in dem Milchsaft von Canälen, welche die ganze Pflanze, Wurzel, Stengel, Blätter, Stiele und Blütenblätter, durchziehen, sowie in den darauf stehenden Härchen. Diese Härchen gehen leicht in die Luft. Als prophylaktische bzw. Gegenmittel gegen die zu Folge der genannten Umstände auch ohne directe Berührung mit der Pflanze auftretenden Hautvergiftungen werden Waschungen mit 0,25—1-proc. Kaliumcarbonatlösung oder mit Salmiaklösung empfohlen. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1616.) *sp*

Prüfung von Cerium oxalicum medicinale. Von C. R. Böhm. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 737.)

Ueber den Helch'schen Pilocarpinnachweis und über Apomorphinreactionen. Von A. Wangerin. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 739.)

Ueber EiweissemulSIONen. Von H. Köhl. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 748.)
Medicinisch-botanische Streifzüge. Von A. Model. (Münchener medic. Wochenschr. 1902. 49, 1803.)

Ueber die Darstellung und Aufbewahrung künstlicher Sera. Von J. Paillard. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 250.)

Ueber die Darstellung von Sublimatpapier. Von G. Fleury. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 254.)

Ueber die Werthbestimmung der Ipecacuanha und die Bestimmung ihrer verschiedenen Alkaloide. Von B. H. Paul und A. J. Cownley. (Pharm. Journ. 1902. 4. Sér. 15, 317.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Weitere Untersuchungen

über den Verlauf der peptischen Eiweisspaltung.

Von E. Zuntz.

Es wurden der künstlichen Verdauung mit 0,3-proc. Salzsäure, die in 1 l 0,4 g Grübler's Pepsinum purissimum enthielt, unterworfen: krystallisirtes Serumalbumin, krystallisirtes Eieralbumin, Casein, Serumglobulin, sowie dessen nach Haake und Spiro getrennte Bestandtheile Euglobulin und Pseudoglobulin. Die Trennung der Albumosen in den Verdauungsproducten erfolgte nach dem Zinksulfatverfahren. Neben diesen wurden Auftreten und Verschwinden des Acidalbumins, das bei den verschiedenen Eiweisskörpern etwas abweichende Fällungsgrenzen aufwies, sowie die mit Phosphorwolframsäure ausfällbaren Stoffe (Peptone und basische Producte, die nicht getrennt werden konnten) und der Stickstoffgehalt des Restes bestimmt. Aus den Ergebnissen lassen sich einige allgemeine Schlüsse ziehen. Acidalbumine entstehen nur in verhältnissmässig geringer Menge und verschwinden nach kurzer Zeit wieder; durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass sie nicht eine nothwendige Vorstufe der Albumosen sind. Von diesen entsteht eine erhebliche Menge gleich zu Beginn der Verdauung; sie vermindern sich dann zunächst ziemlich rasch, später langsamer und sind selbst nach 6 Monaten nicht völlig verschwunden; aber schon nach einem Monat findet sich bei Serumalbumin und seinen Bestandtheilen nur noch Deuteroalbumose C, bei Eieralbumin hingegen stets noch etwas Deuteroalbumose B und bei Casein, zuweilen auch bei Pseudoglobulin, noch nach 1 Monat eine geringe Menge einer Substanz, welche durch Halbsättigung mit Zinksulfat gefällt wird, aber wahrscheinlich keine Albumose, sondern Paraneucin oder daraus entstandene Paraneucinsäure ist. Die echten Peptone treten gleichzeitig mit der Deuteroalbumose C oder erst nach ihr auf; ihre anfänglich geringe Menge scheint im Laufe der Verdauung zuzunehmen. Die mit den Peptonen zusammen ausfallenden biuretfreien basischen Producte finden sich von Beginn der Verdauung an in sehr geringer Menge. Die Gesamtmenge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Bestandtheile nimmt im Laufe der Verdauung rasch zu und erreicht ihr Maximum ungefähr gleichzeitig mit der Deuteroalbumose C. Im Reste finden sich in beträchtlicher Menge Aminosäuren, anfänglich vielleicht deren Vorstufen. Die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Vorgänge ist in einer besonderen Versuchsreihe noch genauer verfolgt worden. Ferner wird nachgewiesen, dass bei der peptischen Verdauung Ammoniak abgespalten wird. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 435.) *sp*

Zur Kenntniss der peptischen Spaltungsproducte des Fibrins.

II. Die sogenannten Deuteroalbumosen.

Von E. P. Pick.

Von den früher durch fractionirte Sättigung mit Salzen aus dem Witte-Pepton gewonnenen Fractionen der Deuteroalbumosen konnten A und B durch Fällung mit Alkohol in mehrere Körper zerlegt werden, welche sich durch Zusammensetzung und namentlich durch die Art der darin vorhandenen Gruppen unterscheiden. Die folgende Tabelle giebt ihre Zusammensetzung sowie die der bisher nicht weiter zerlegten, aber gut gereinigten Deuteroalbumose C an, dazu die der früher untersuchten Hetero- und Protoalbumose und des ursprünglichen Fibrins:

	Verhalten gegen Alkohol	C	H	N	S	O
Heteroalbumose	unlöslich in 32-proc. Alkohol	55,12	6,61	17,98	1,22	19,07
Protoalbumose	löslich in 80- „	55,64	6,80	17,66	1,21	18,69
Thioalbumose	fällbar 60-70 „	48,96	6,90	16,02	2,97	25,15
Schwefelarme						
Albumose A	löslich in 70- „	53,11	7,16	17,86	0,80	21,07
Albumose BI	fällbar d. 35- „	—	—	16,94	—	—
Glykoalbumose	„ „ 60-70 „	48,72	7,03	13,61—14,77	—	30,49
Albumose BIII α	löslich in 80- „	43,98	6,91	14,25	1,63	33,23
„ BIII β	„ „ „ „	52,32	7,32	15,36	1,21	23,79
Peptomelanin	„ „ 80-90 „	60,70	6,68	11,46	—	21,16
Albumose C	„ „ 76-80 „	34,52	5,35	17,24	—	42,89
Fibrin (nach Hammarsten)		52,68	6,83	16,91	1,10	22,48

Reichlichen Gehalt an aromatischen Gruppen haben Protoalbumose, BIII und Peptomelanin; Albumose C entbehrt zwar einer Oxyphenylgruppe, scheint aber, wie die Xanthoproteinreaction vermuthen lässt, eine aromatische Gruppe anderer Art zu besitzen. Träger der Kohlenhydratgruppe ist vor Allem die Glykoalbumose, Träger der Cysteingruppe besonders die Thioalbumose. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 481.) *sp*

Ueber die hämolytischen Eigenschaften von Organ-Extracten.

Von S. Korschun und J. Morgenroth.

Es ist mehrfach festgestellt worden, dass Organ-Extracte hämolytisch wirken; Metschnikoff und Tarasévitch schreiben diese Eigenschaft nur den Makrophagen-Organen zu und halten sie für die Wirkung einer Cytase, die in den Extracten aber erst theilweise in freiem Zustande vorhanden sein soll. Die Verf. untersuchten eine grössere Reihe von Organ-Extracten und fanden sie theils allgemein, theils nur gegen einzelne Blutkörperchenarten wirksam. Sehr wichtig ist aber, dass sie auch Blutkörperchen derselben Thierart und sogar desselben Individuums,

²⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 694.

von dem sie stammen, aufzulösen vermögen. Auch sonst unterscheiden sich die hier wirksamen Substanzen in wesentlichen Punkten von denen des Bluteserums. Vor Allem sind sie ausserordentlich widerstandsfähig gegen Erwärmung; sie vertragen stundenlanges Erwärmen auf 62—68°, ja selbst auf 100°; nur gehen sie in die dabei entstehenden Coagula über, welche deshalb vor der Prüfung erst wieder in der Flüssigkeit vertheilt werden müssen. Wahrscheinlich sind sie auch in den ursprünglichen Extracten nicht gelöst, sondern in feiner Suspension vorhanden; denn Filtration der Extracte durch poröse Filterkerzen macht sie ganz unwirksam. Dagegen scheinen sich jene in Alkohol zu lösen. Das Verhalten gegen Blutkörperchen bei 0° weicht gleichfalls durchaus von demjenigen der complexen Bluteserumhämolyse ab. Schliesslich führt ihre Injection bei lebenden Thieren nicht zur Antikörperbildung. Dagegen ergab sich bei diesen Versuchen, dass normales Bluteserum schon dem Extracte gegenüber stark antihämolytische Wirkung hat und diese auch durch höhere Temperatur nicht verliert. Es liegt hier also eine ganz eigenartige Klasse hämolytisch wirkender Stoffe vor. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 870.) *sp*

Zur Kenntniss der Präcipitinwirkung und der Eiweisskörper des Bluteserums.

Von M. Ascoli.

Beim Zustandekommen der Niederschläge ist eine Vielheit von fallenden und fallbaren Componenten im Spiele, von denen je eine zum positiven Ausfalle der Reaction ausreicht. Man darf daher aus einem solchen nicht auf die Anwesenheit eines bestimmten Eiweisskörpers in unverändertem Zustande schliessen, sondern es kann sich um den Nachweis jenes oder seiner Spaltungsproducte handeln; nur darf die Spaltung nicht bis zu den krystallisirbaren Producten (Leucin etc.) gegangen sein. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1409.) *sp*

Ueber Serumglobuline.

Von Ernst Freund und Julius Joachim.

Nach früheren Untersuchungen und nach den neusten der Verf. gestaltet sich die Frage nach der Gliederung der Serumglobuline folgendermassen: 1. Die Globuline werden — als Ganzes — durch Sättigung mittels Magnesiumsulfates oder Halbsättigung mittels Ammoniumsulfates aus dem Serum quantitativ ausgefällt. 2. Diese Einheit zerfiel in verschiedene Gruppen, je nachdem man die Globuline nach ihrem Wasserlöslichkeitsvermögen oder nach ihrer Aussalzbarekeit durch verschiedene Concentrationen an Ammoniumsulfat (Kaliumacetat) zu zerlegen versuchte. Es kam einerseits zur Scheidung in einen wasserlöslichen (Marcus) und in einen wasserunlöslichen Theil, andererseits in einen durch Drittelsättigung mit Ammoniumsulfat (E. P. Pick), bzw. Halbsättigung mit Kaliumacetat (Spiro) und in einen anderen erst bei Halbsättigung mit Ammoniumsulfat aussalzbaren. 3. Nach den Untersuchungen der Verf. hat sich herausgestellt, dass die zwei Gruppen, in welche die Globuline durch Dialyse zerfallen — entgegen der bisherigen Ansicht — keineswegs mit den beiden durch fractionirte Fällung mit Ammoniumsulfat zu erzielenden, Euglobulin und Pseudoglobulin, identisch sind; vielmehr konnten die Verf. feststellen, dass sowohl dieses, als auch jenes einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Antheil besitzen. 4. Es fand sich noch eine weitere Gliederung dadurch, dass sich aus dem in Wasser unlöslichen nur 1 Th. durch Kochsalz in Lösung bringen liess, während ein anderer (an Substanz geringerer) erst in Natriumcarbonatlösung überging; dieser letztere liess einen Nucleokörper abspalten, so dass er überhaupt nicht mehr als reines Globulin aufzufassen ist, weshalb die Verf. ihn als „Nucleoglobulin“ bezeichnen. 5. Auch durch Kochsalz, Essigsäure und Kohlensäure lässt sich eine Theilung des Globulincomplexes durchführen, und die hierdurch abgetrennten Substanzen decken sich weder mit den durch Wasser, noch mit den durch Ammoniumsulfat erzielten Gruppen, sind vielmehr nur Theile davon, allerdings — für die betreffenden Fällungsmittel — immer dieselben. Kochsalz fällt das lösliche und unlösliche Euglobulin ganz, vom löslichen und unlöslichen Pseudoglobulin nur einen Theil aus. Essigsäure und Kohlensäure fällen einen Theil des unlöslichen Euglobulins und ganz geringe Mengen des unlöslichen Pseudoglobulins. Der sich ergebenden Nothwendigkeit einer Neubenennung glauben die Verf. am besten dadurch Rechnung zu tragen, dass sie die von Hofmeister vorgeschlagenen Bezeichnungen mit folgenden Modificationen beizubehalten empfehlen: Fraction II (fällbar durch Drittelsättigung mittels Ammoniumsulfates und Halbsättigung mittels Kaliumacetates) werde als die Fraction der „Euglobuline“, Fraction III (fällbar durch Halbsättigung mittels Ammoniumsulfates) als die Fraction der „Pseudoglobuline“ bezeichnet. Den löslichen Antheilen der II. und III. Fraction bleiben die Bezeichnungen als „Euglobulin“ und „Pseudoglobulin“ schlechthweg vorbehalten, den unlöslichen werde die Silbe „Para“ vorgesetzt. Es ergibt sich daraus folgendes Schema:

II. Fraction. Die „Eu- (a) in Wasser unlöslicher Theil = „Para-Euglobulin“,
globuline“ (Drittelsättig. mit Ammoniumsulfat). (b) in Wasser löslicher Theil = „Euglobulin“.
III. Fract. Die „Pseudo- (a) in Wasser unlöslicher Theil = „Para-Pseudo-
globuline“ (Halbsättigung mit Ammoniumsulfat). (b) in Wasser löslicher Theil = „Pseudoglobulin“.

Ausserhalb dieses Schemas stünde das „Nucleoglobulin“ der Verf. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Centralbl. Physiol. 1902, Heft 11.) *c*

Ueber Amboceptoroidbildung in einem menschlichen Serum.

Von Ernst Neisser und Ulrich Friedemann.

Es zeigte sich, dass die Amboceptoren des menschlichen Bluteserums nach dem Erhitzen auf 56° durch frisches Kaninchenserum keineswegs quantitativ reactivirt werden können. Die Inactivirung erfolgt nun schon durch 1/2-stünd. Erhitzen auf 51°, zuweilen sogar schon bei 48°, und die bei dieser niedrigen Temperatur inactivirten Sera sind häufig quantitativ reactivirbar. Bei 51° inactivirtes Urämie-Serum hemmt die Hämolyse durch frisches Serum nicht, wohl aber bei 56° inactivirtes. Es ergab sich, dass bei der Hemmung der hemmende Körper verbraucht wird, und dass dabei nur das Complement unwirksam wird. Die Annahme eines Anticomplementes im frischen Serum kann durch die Versuche als ausgeschlossen gelten; dagegen geht das Auftreten der hemmenden Körper parallel mit dem Amboceptorenverluste. Es wird deshalb angenommen, dass die hemmende Substanz aus den Amboceptoren entsteht, indem deren cytophile Gruppe zerstört wird, während die complementophile erhalten bleibt. So veränderte Amboceptoren werden als Amboceptoroide bezeichnet. In normalem Serum tritt bis 58°, wobei schon fast alle Amboceptoren zerstört werden, keine hemmende Substanz auf, die Möglichkeit isolirter Zerstörung der cytophilen Gruppe auf 56° stellt also vielleicht eine spezifische Eigenthümlichkeit des Urämieserums dar; dieselbe fand sich indessen, weniger ausgesprochen, auch zuweilen bei Pneumonie und sehr stark bei einem Falle von septischem Gelenkrheumatismus. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 677.) *sp*

Ueber den

Einfluss des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes.

Von Emil Abderhalden.

Trotz der zahlreichen Arbeiten, welche besonders die letzten Jahre hervorbrachten, ist die Frage nach dem Einflusse der verdünnten Luft und speciell des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes eine offene geblieben. Verf. hielt es daher für nothwendig, diese Frage an der Hand eines grossen Versuchsmateriales und mittels einer einwandfreien Methode einer endgültigen Prüfung zu unterwerfen. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich Folgendes: I. Die Blutkörperchenzählungen und Hämoglobinbestimmungen im Blutstropfen ergaben: 1. Beim Uebergange von einem tiefer gelegenen Orte (Basel 266 m) zu einem höher gelegenen (St. Moritz 1870 m ü. M.) nehmen Zahl der rothen Blutkörperchen und Hämoglobinmenge zu. Diese Steigerung vollzieht sich in wenigen Stunden. 2. Beim Uebergange von einem höher gelegenen Orte (St. Moritz) zu einem tiefer gelegenen (Basel) nehmen Zahl der rothen Blutkörperchen und Hämoglobinmenge ab. Diese Abnahme erfolgt allmählich. 3. Blutkörperchenzahl und Hämoglobinmenge steigen und fallen in ganz genau den gleichen Verhältnissen. 4. Auf die gleiche Zahl Blutkörperchen berechnet, ergiebt sich bei den St. Moritzer Thieren im Allgemeinen ein etwas höherer Hämoglobingehalt als bei den Baseler Thieren. 5. Veränderung der rothen Blutkörperchen — vermehrtes Auftreten kernhaltiger Blutkörperchen, von Mikrocyten einerseits und von „Schatten“ andererseits —, welche für die eine der beiden Thiergruppen — Baseler- und St. Moritzer-Thiere — charakteristisch gewesen wären, wurden nicht beobachtet. II. Die Bestimmungen des gesammten Hämoglobins im Thierkörper ergaben: 1. Im Allgemeinen besaßen die St. Moritzer Thiere etwas höhere Gesammt-Hämoglobinzahlen als die Baseler Thiere. 2. Von dem nach der Rückkehr von St. Moritz nach Basel erfolgten Abfalle der Blutkörperchenzahl und der damit parallel gehenden Abnahme des Hämoglobins blieb das Gesammt-Hämoglobin unbeeinflusst. III. Die mikrochemischen Eisenreactionen in den Geweben von Baseler und St. Moritzer Thieren ergaben, dass ein Unterschied im Ausfalle der Reaction zwischen den Baseler Thieren und den von St. Moritz nach Basel verbrachten Thieren nicht bestand. Als erste, für alle weiteren Schlussfolgerungen grundlegende Sätze ergeben sich aus den mitgetheilten Zahlenreihen und Resultaten: 1. Die beim Uebergange von einem tiefer gelegenen Orte (Basel) zu einem höher gelegenen (St. Moritz) beobachtete Zunahme der Zahl der rothen Blutkörperchen und der Hämoglobinmenge ist im Wesentlichen eine relative und keine absolute, d. h. sie entspricht keiner Neubildung von rothen Blutkörperchen und von Hämoglobin. 2. Die beim Uebergange von einem höher gelegenen Orte zu einem tiefer gelegenen beobachtete Abnahme der Zahl der rothen Blutkörperchen und der Hämoglobinmenge ist ebenfalls eine relative und keine absolute, d. h. der Gesammtbestand an rothen Blutkörperchen und an Hämoglobin bleibt unverändert. Verf. hebt ausdrücklich hervor, dass mit den angeführten Sätzen nicht jede Neubildung von rothen Blutkörperchen und von Hämoglobin ausgeschlossen werden soll. Zum Schlusse bespricht Verf. noch die verschiedenen zur Erklärung der festgestellten Vermehrung der rothen Blutkörperchen und des Hämoglobins aufgestellten Theorien und führt aus, welche nach seinen Untersuchungen fallen müssen, und welche bestehen bleiben. (Ztschr. Biolog. 1902. 43, 125.) *a*

Die Zusammensetzung der Tuberkelbacillen von verschiedenen Thieren.

Von E. A. de Schweinitz und M. Dorset.

Im Verfolg früherer Untersuchungen über die Zusammensetzung des gewöhnlichen Tuberkelbacillus haben die Verf. vergleichende Bestimmungen mit Culturen folgender Stämme angestellt: I. Ein abgeschwächter Bacillus menschlichen Ursprunges nach Passage durch ein Meerschweinchen und künstlicher Züchtung durch ungefähr 160 Generationen, gar nicht mehr virulent für Meerschweinchen. II. Ein virulenter Bacillus menschlichen Ursprunges, durch 50 Generationen künstlich gezüchtet, tödtet Meerschweinchen in 5—6 Wochen. III. Virulenter Rinderbacillus. IV. Virulenter Schweinebacillus. V. Keim von einem Pferde, nach Ravenel ursprünglich Rinderbacillus. VI. Vogelbacillus. III bis VI waren mehrere Jahre auf künstlichen Medien ohne Thierrassage gewachsen. Um grössere Mengen der Culturen zu gewinnen, diente ein Nährboden, der von den üblichen sich durch Ersatz des Kochsalzes durch saures Kaliumphosphat und Erhaltung saurer Reaction unterschied. Die mit heissem Wasser ausgewaschenen, getrockneten und zerkleinerten Bacillen wurden nach einander mit heissem Aether, Alkohol und Chloroform extrahirt. Ausser den Extractmengen wurden Asche und deren Phosphorsäuregehalt (durch J. A. Emery) und der Gehalt an freien Fettsäuren (als Oelsäure berechnet) in den einzelnen Extracten bestimmt. In der folgenden Tabelle seien die erzielten Durchschnittswerthe in Proc., welche theilweise wesentliche Unterschiede bei genereller Uebereinstimmung erkennen lassen, zusammengestellt:

	I	II	III	IV	V	VI
Aetherextract	28,72	20,31	17,70	12,56	23,38	17,36
Alkoholextract	7,36	7,22	8,13	7,83	8,18	13,27
Chloroformextracte	1,33	0,48	0,49	0,20	0,20	0,02
Gesamtextract	37,41	28,03	26,32	20,59	31,76	30,65
Feuchtigkeit	2,625	3,805	2,45	2,16	2,345	2,40
Asche	2,375	3,93	2,665	2,34	3,59	3,95
P ₂ O ₅ in der Trockensubstanz	1,75	2,44	1,555	1,305	2,045	2,205
Freie " Säuren im gesammten Aether- und Alkoholextracte	73,935	ca. 61	58,29	55,74	55,54	55,805
Freie Säuren, auf die ganze Bacillensubstanz berechnet	6,60	7,35	6,48	7,02	5,76	6,55
(Centralbl. Bakteriologie 1902. [I] 32, 186.)	2,37	2,01	1,66	1,38	1,84	2,00

Untersuchungen über die Bakterienmenge in menschlichen Faeces.

Von Julius Strasburger.

Da die Zählung der Bakterien nach den üblichen Methoden unzuverlässige Resultate ergibt, so setzt Verf. an deren Stelle die Wägung. Zur Isolirung wurde ein früher schon erwähntes Verfahren weiter ausgebildet. Nach Verreiben der Faeces mit Wasser und Centrifugiren bleiben die Bakterien in der Flüssigkeit suspendirt, während alle grösseren Partikel sich am Boden befinden. Wird dann die abgossene Flüssigkeit stark mit Alkohol versetzt, so scheiden sich bei erneutem Centrifugiren die Bakterien vollständig im Bodensatz ab. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen gelingt es, fast die gesammte Bakterienmenge frei von anderen Substanzen zu gewinnen. Sie wird dann getrocknet und gewogen. Die Bestimmung erfolgt in 2 ccm des gut gemischten Kothes, dessen Gesamtvolumen in einem besonderen Apparate gemessen und dessen Trockensubstanz in weiteren 2 ccm bestimmt wird. Trockener Koth enthält meist ungefähr den Durchschnittswerth von 32,4 Proc. trockener Bakterienmasse, einzelne Bestimmungen ergaben ausnahmsweise Schwankungen bis 17,2 und 68,4 Proc. In absolutem Gewichte werden in normalem Koth täglich rund 8 g Bakterien (trocken) ausgeschieden. Bei Darmstörungen, die sich durch Gährung oder Fäulnis auszeichnen, finden sich erheblich mehr Bakterien, bis 14 g, bei chronischer Obstipation weniger, durchschnittlich 5,5 g. Da zweifellos die Peristaltik durch die Stoffwechselproducte der Bakterien angeregt wird, so legten die erwähnten Befunde den Gedanken nahe, durch Zufuhr von Bakterien die Obstipation zu beseitigen. Bezügliche Versuche mit Reinculturen von *Bacterium coli* gaben durchaus negative Resultate, es fehlte besonders auch die erwartete Zunahme der Bakterien im Koth. Ferner zeigte die Trockensubstanz des Kothes, auch unter Berücksichtigung des Bakteriendeficits, eine erhebliche Verminderung gegen die Norm. Verf. folgert daraus, dass bei Obstipation die Nahrung schon im Dünndarme so gut ausgenutzt wird, dass im Dickdarme, dem Hauptsitze der Bakterien, diesen der Nährboden mangelt. Die Berechnung der Bakterienmenge aus dem Gewichte, mit Zugrundelegung der mittleren Grösse von *Bacterium coli commune* ergibt für 1 Tag für normale Erwachsene im Mittel ca. 128 Billionen. Auf Grund von Stickstoffbestimmungen in der Bakterienmasse und im Gesamtkoth ergab sich ferner, dass mindestens die Hälfte des Gesamtstickstoffs auf die Bakterien entfällt. Die hier angewendete Methode der Bakterienwägung wird noch besonders für die Beurtheilung von Darmdesinficientien empfohlen. (Ztschr. klin. Med. 1902. 46, 413.)

Zur Kenntniss der Salzsäuresecretion.

Von Cloetta.

Wie schon früher vom Verf. gelegentlich beobachtet wurde und durch neue Versuche erhärtet wird, enthält der Magensaft junger Hunde

bei reiner Milchnahrung keine, bei Fleischnahrung dagegen freie Salzsäure. Die Untersuchung der gesammten Magenschleimhaut hat nun im Gegensatz zu einigen Angaben gezeigt, dass mit dieser Verschiedenheit irgend welche anatomischen Unterschiede nicht einhergehen. Es ist danach auch sehr unwahrscheinlich, dass man durch Milchdiät eine dauernde Heilung übermässiger Säureproduction erreichen kann. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1329.)

Ueber das Verhalten einiger Glykoside, sowie über die Entstehung gepaarter Glykuronsäuren im Thierkörper.

Von A. Falck.

Benzylglykosid und dessen Derivate, deren aromatische Paarlinge nicht in Glykuronsäuren übergehen, wurden verwendet, um festzustellen, ob der Glykosecomplex von Glykosiden zu solchen oxydirt wird. Die Versuche mit innerer Darreichung fielen bei Hunden und Kaninchen negativ aus. Positiv war der Ausfall bei Anwendung von Phenolglykosid. Es zeigte sich aber, entgegen den Angaben von Baumann, dass auch kleinste Gaben von Phenol neben Phenolschwefelsäure Phenolglykuronsäure bilden, so dass diesem Paarling die Wirkung zuzuschreiben ist. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1489.)

Zur Toxikologie des Phosphors.

Von Konrad Stich.

Phosphor wirkt als solcher und zwar als Sauerstoffüberträger, indem er, ohne zunächst selbst oxydirt zu werden, den normalen Verlauf der Oxydation im Organismus beeinflusst. Die Wirkung des ozonisirten Terpentinsäures als Antidot beruht wohl darauf, dass es diese katalytische Thätigkeit des Phosphors lähmt. Die angebliche terpeninphosphorige Säure, die nach Köhler und Busch aus der Lösung von Phosphor in Terpeninöl auskrystallisirt, ist lediglich Phosphor; man erhält dieselben Krystalle, die näher beschrieben werden, auch aus Lösungen von Phosphor in Benzol, Mandelöl und anderen fetten Oelen. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1347.)

Zur Frage nach der Giftigkeit der Präservesalze.

Von Kionka.

Verf. hält seine bekannten Angaben über schwere pathologische Veränderungen durch Natriumsulfit aufrecht und widerspricht einigen Angaben über die Art seiner Versuche, welche sich in Referaten über einen Vortrag von Liebreich finden. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 598.)

Berechtigung des Bundesrathsbeschlusses vom 18. Februar 1902 bezüglich des Verbotes der schwefligen Säure und ihrer Salze.

Von Arthur Schulz.

Versuche mit Verfütterung von sulfithaltigem Pferdefleisch wurden an 3 Hunden (ohne Controlthiere) angestellt. Von diesen befand sich einer stets wohl und frass gern, während die beiden anderen nach einiger Zeit Widerwillen gegen das Sulfitfleisch und zuweilen Durchfälle zeigten. Die Obduction der getödteten Thiere ergab bei dem ersten zahlreiche Blutungen in den Lungen, bei den beiden anderen Katarrh der Magenschleimhaut, Entzündungen der Darmschleimhäute, Nierenentzündung. Von Gefässverlegungen, die Kionka als besonders charakteristisch hervorhebt, ist nichts erwähnt. Die Hunde hatten auch „trotz dieser schweren Erkrankung an Gewicht zugenommen.“ Nichtsdestoweniger hält Verf. seine Befunde für übereinstimmend mit denen Kionka's und schliesst sich diesem in der Verurtheilung des Präservesalzes an. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 685.)

Zur acuten Formalinvergiftung.

Von Aug. Gerlach.

In dem beobachteten Falle waren 60—70 ccm der 35-proc. Lösung genommen worden. Es traten vorwiegend Symptome von Seiten des Centralnervensystems, gleichzeitig geringere von Nieren und Darm, in Erscheinung. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1503.)

Zur Kenntniss der Gefässwirkung des Jodes (bezw. Jodipins).

Von Rich. Thaüssig.

Seit der Einführung des Jodes in die innere Therapie wird dessen resorbirende Wirkung und in neuerer Zeit dessen spezifischer Einfluss auf das Gefässsystem gerühmt. Diese Gefässwirkung des Jodes kommt vorwiegend in Betracht bei Asthma, bei den Erkrankungen der Gefässwand, speciell bei der Arteriosklerose, der luetischen Endarteritis und der chronischen Blei-Intoxication. Die Resultate bei der Verwendung von Jodipin waren bei den Asthmatikern sehr gute, doch boten sie nichts Bemerkenswerthes. Hingegen schien dem Verf. die Wirkung bei den Gefässerkrankungen, namentlich auf luetischer Basis, auffallend günstig zu sein. Verf. weist ausdrücklich darauf hin, dass die günstige Einwirkung des Jodipins auf den Fettbestand ihm aufgefallen ist. Die Wirkung des Jodes bei Bleikolik muss man sich als Resultat der Beeinflussung der Bauchgefässe durch das Jod vorstellen. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Wiener med. Wochenschr. 1902, No. 29.)

Beiträge zur Frage der Wirkung der Jodkalien und des Jodipins bei Syphilis.

Von Josef Sellei.

Die vom Verf. gemachten Erfahrungen stimmen im Grossen und Ganzen mit denen anderer Autoren überein, die das Jodipin als wirksames Mittel gegen tertiäre Syphilis betrachten. Verf. fügt hinzu, dass bei subcutaner Verwendung des Jodipins — wenigstens die an der Haut vorkommenden — gummösen Bildungen sehr langsam vergehen. Bei innerlichem Gebrauche ist die Wirkung des Jodipins beinahe ganz dieselbe wie die des Jodkaliums. Verf. kann auf Grund seiner Erfahrungen sagen, dass beim Jodipin der Jodismus bei subcutanem Gebrauche geringer ist als bei innerlicher Verwendung. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Monatsh. prakt. Dermat. 1902. 34, 599.)

Eine neue Methode des Nachweises von Jodkalien (!) im Blute.

Von Karfunkel.

In Anlehnung an Ergebnisse von H. U. Kobert hat Verf. unter Leitung von Milch die Halogenhämkristalle mittels des Polarisationsmikroskopes untersucht. Es zeigte sich, dass die chlor- und bromhaltigen Krystalle bei Drehung des Nicols um 90° fast völlig, die jodhaltigen hingegen nur wenig aufgehellt werden. In Betracht kommen nur breite Krystalle, da sehr schmale Gebilde von Chlorhäm in Folge von Totalreflexion auch dunkel bleiben. Mit Hilfe dieser sehr feinen Methode konnte Verf. Jod im Blute noch am fünften bis sechsten Tage nach Einnahme von 2 g Jodnatrium sicher nachweisen. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 642.)

Zur Anwendung des Urotropins.

Von J. P. Kurkowski.

Da sich bei der Darreichung von Urotropin (Hexamethylentetramin) gegen Harnsteine und Gries häufig unliebsame Nebenerscheinungen zeigen, wie Blut im Harn, rath Verf. besondere Aufmerksamkeit bei der Urotropinbehandlung und weitere durchgreifende klinische Beobachtung an. (Wojenno medizinski journal 1902. 80, 2408.)

Zur Frage der Wirksamkeit des Collargols.

Von Richard Trommsdorff.

Versuche zur Heilung durch subcutane Collargol-Injectionen wurden an Kaninchen angestellt, die mit Schweinerotlauf und Schweineseuche inficirt wurden. Diese Infectionen wurden gewählt, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Infectionsdosis so abgestuft werden kann, dass die mit der gleichen Dosis geimpften Thiere auch am gleichen Tage zu Grunde gehen. Der Erfolg der Collargol-Einspritzungen (und ebenso von intravenösen Sublimat-Kochsalzinjectionen nach Baccelli) war absolut negativ; die Thiere gingen innerhalb derselben Zeit wie die Controlthiere ein. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1300.)

Bismutose bei Diarrhöen kleiner Kinder.

Von W. Lissauer.

Bismutose ist eine von Kalle & Co. hergestellte Wismutheiwissverbindung, ein in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver von grau-gelber Farbe und bitterem, leicht adstringirendem Geschmack. Verf. benutzte sie in zahlreichen Fällen bei Säuglingen und fand sie von guter Wirkung, wenn sie erst nach Verschwinden der schweren acuten Erscheinungen in Anwendung gezogen wurde. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 599.)

Zur Pegnin-Therapie.

Von M. Hirschfeld.

Pegin nennen die Höchster Farbwerke an Milchzucker gebundenes Labferment, mit dessen Hilfe aus der für Säuglinge bestimmten Milch vor der Verdünnung gemäss den Untersuchungen v. Dungen's³⁾ das Casein in feinsten Vertheilung gefällt wird. Verf. berichtet über einen sehr auffälligen Erfolg bei Dyspepsie. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 655.)

Das Validol als Analepticum.

Von W. Laqueur.

Die anregende, von keiner Depression gefolgte Wirkung des Validols hat Verf. an sich selbst erfahren. Wirksam hierbei ist das Menthol, und das Besondere des Validols ist nur, dass jenes in dieser Form ohne irritirende Nebenwirkung innerlich angewendet werden kann. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 695.)

Das Cerebrinum-Poehl als therapeutisches Mittel bei Epilepsie.

Von W. K. Pantschenko.

Babès hat gefunden, dass die Injectionen der grauen Hirnsubstanz die epileptogenen Toxine zerstören. Darauf hat Poehl die drei darin enthaltenen Cerebroside dargestellt und deren Gemenge, eine in Wasser lösliche Substanz, als Cerebrinum oder Opocerebrinum in Form von Pulvern und Tabletten zu innerlichem Gebrauche, sowie in Form sterilisirter Lösung zu subcutaner Injection eingeführt. Physiologisch-chemische Untersuchungen ergaben als Wirkung der Substanz vermehrte Ausfuhr von Leukomäinen, die sich vor dem epileptischen Anfälle im Organismus anhäufen, durch den Harn. Verf. hat in der Praxis mit dem Präparate gute Erfolge erzielt. Es darf aber nicht gleichzeitig mit Brompräparaten gegeben werden und auch nach Brombehandlung erst dann, wenn das

Brom den Organismus wieder vollständig verlassen hat. (Allgem. med. Central-Ztg. 1902. 71, 839.)

sp

Mittheilung über Ulmare.

Von Chevalier.

Verf. suchte sich Rechenschaft über das Schicksal des Ulmarens im Organismus zu geben. Er prüfte dessen Verhalten gegen wässrige Maceration verschiedener Organe und fand nahezu vollständige Verseifung durch kalt bereiteten, nicht aber durch vorher gekochten Lebersaft bei 38°. Danach ist die Verseifung als Wirkung einer in der Leber vorhandenen Diastase zu betrachten. Unvollständige Verseifung bewirkt eine Maceration der Niere, Blut und andere Organe wirken nicht. Verf. fasst die Wirkung des Ulmarens als reine Salicylsäurewirkung auf, da die darin vorhandenen Alkoholradicale so gut wie wirkungslos sind. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 144, 129.)

sp

Ueber das sogen. Nicotianin.

Von A. Gawalowski.

Verf. betrachtet das sogen. Nicotianin oder den Tabakcamphor als ein variables Gemenge von äpfelsaurem, camphorsaurem, oxycamphorsaurem und pyridincarbonsaurem Nicotin. Erstere 3 Salze bedingen das wechselnde Aroma verschiedener Tabaksorten, sowie auch die Stärke der sogen. nicotinarmen Sorten. Letzteres Salz erhöht die Giftigkeit des Tabakrauches. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 1002.)

s

Ueber das Zeitgesetz des Fibrinfermentes. Von Ernst Fuld. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 514.)

Ueber den Befund von gepaarter Glykuronsäure in den normalen Faeces und in den Faeces nach Mentholdarreichung. Von Manfred Bial und O. Huber. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 528, 532.)

Ueber Ricin-Immunität. II. Mittheilung. Von Martin Jacoby. (Beitr. chem. Physiol. und. Pathol. 1902. 2, 535.)

Untersuchungen über die Stickstoffgewinnung und Eiweissbildung der Schimmelpilze. Von F. Czapek. 2. Ueber die Verwendbarkeit von Aminon, Amidon und Ammoniaksalzen zum Eiweissaufbau bei Aspergillus niger von Tiegh. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 556.)

Ueber die Bildung gepaarter Glykuronsäure in der Leber. Von G. Embden. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 2, 591.)

Ueber ein neues Abführmittel „Purgatin“. Von Karl v. Hösslin. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1337.)

Erfahrungen über Helolbehandlung in der allgemeinen ärztlichen Praxis. Von Katzenstein. Die Erfahrungen sind bei rationeller Anwendung im Anfangsstadium sehr gute. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1390.)

Subcutane Injectionen von Arsenik bei der Therapie der Phthise. Von H. Cybulski. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1393.)

Ueber den durch Essigsäure fällbaren Eiweisskörper der Exsudate und des Urins. Von Rudolf Stachelin. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1413.)

Zur hämolytischen Wirkung des normalen Menschenserums. Von Martin Hahn und R. Trommsdorff. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1454.)

Einfluss des Levicowassers auf den Stoffwechsel. Von E. Schreiber. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1490.)

Das Heroinum hydrochloricum als Anaphrodisiacum. Von Arthur Strauss. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1494.)

Zur Darmwirkung des Atropins. Von P. Ostermaier. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 1496.)

Ueber den Stoffwechsel bei Tuberkulösen. Von Mircoli und Soleri. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 800, 828.)

Zwei Fälle von Lysolvergiftung. Von Tausch. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 802.)

Ueber die quantitativen Beziehungen von Amboceptor, Complement und Anticomplement. Von J. Morgenroth und H. Sachs. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 817.)

Ueber die Bedeutung der Calciumsalze für Bakterien. Von G. Gabritschewsky. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [I] 32, 256.)

Der Einfluss der Alkoholvergiftung auf gewisse Factoren, welche bei dem Phänomen der Hämolyse in Betracht kommen. Von A. C. Abbott und D. H. Bergey. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [I] 32, 260.)

Zur Frage der chemischen Reizmittel. Von N. Ono. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 154.)

Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Atmung der niederen Pilze. Von N. A. Maximow. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 193, 261.)

Notiz über die therapeutischen Resultate des Arrhenals gegen Malaria. Von Guérin. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 144, 128.)

Behandlung der Addison'schen Krankheit mit Injectionen von Suprarenalkapseln. Von Hirtz. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 144, 134.)

Vergleichende Studien über die Gerinnung des Caseins durch Lab und Lactoserum. Von Paul Theodor Müller. (Arch. Hyg. 1902. 44, 126.)

Zur Lehre vom Einflusse der Muskelarbeit auf den Stoffwechsel. Von Igo Kaupp. (Ztschr. Biolog. 1902. 43, 221.)

Alimentäre Glykosurie und Lävulosurie bei Erkrankungen der Leber. Von Luigi Ferrannini. (Centralbl. inn. Med. 1902. 23, 921.)

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 365.

9. Hygiene. Bakteriologie.

Zur Frage der Müllbeseitigung mit specieller Berücksichtigung der landwirthschaftlichen Verwerthung.

Von Hans Thiesing.

Für die Beseitigung des Mülls kommen zwei in sich abgeschlossene Phasen in Betracht, nämlich erstens die Aufsammung und Abfuhr und zweitens die Unschädlichmachung durch Vernichtung oder Verwerthung des gesammten Mülls oder einzelner Theile desselben. Der Schwerpunkt der sanitären Gefahren bei der Müllbeseitigung liegt in der ersten Phase, d. h. in dem Aufsammeln und Wegschaffen des Mülls. Diese erste Phase bleibt aber zunächst bei allen existirenden Verfahren (Schmelzen, Verbrennen, Vergasen, Verwerthung für die Landwirtschaft etc.) gleichmässig bestehen. Verf. kommt nach seinen Betrachtungen nothwendigerweise zu der Forderung, das Müll im Interesse seiner hygienischen Beseitigung als Dünger, oder besser gesagt, als Meliorationsmittel für Böden, die sich in schlechtem Culturzustande befinden, zu verwenden. Das Müll eignet sich besonders zur Verbesserung nasser, saurer und in Folge dessen wenig ertragreicher Wiesen, weil es durch seine alkalische Beschaffenheit die überschüssige Säure abstumpft. Wasserlöcher und sonstige nasse Stellen haben sich durch Ausfüllen und Aufschütten mit Müll in fruchtbares Land verwandelt. Sandiger Boden schlechtester Bonität hat durch Melioration mit Hausmüll vornehmlich seine physikalische Beschaffenheit in der Weise verändert, dass die wasserhaltende Kraft und die Wärmecapazität desselben günstig beeinflusst wurden. Dass aber durch derartig günstige Erfahrungen keine Nachfrage nach diesem Meliorationsmittel hervorgerufen worden ist, beruht hauptsächlich auf zwei Gründen, das sind erstens der auf dem Lande herrschende Leutemangel und zweitens eine Abneigung der Landwirthe gegen die sperrige Beschaffenheit des Mülls. — Verf. bespricht nun weiter die Aufsammung und Abfuhr des Mülls. Das Müll setzt sich im Allgemeinen aus Bestandtheilen dreierlei verschiedener Art zusammen, nämlich: 1. Asche und Kehricht, 2. Abfällen animalischer und vegetabilischer Natur, 3. gewerblich verwerthbaren Abfällen. In der jüngsten Zeit hat man erfreulicherweise den Versuch gemacht, jede der 3 Gruppen für sich zu sammeln. Die Charlottenburger Abfuhrsgesellschaft betreibt das Verfahren in Charlottenburg und Berlin in einer grösseren Anzahl Häuser unter dem Namen „Separations-System“. Die Gesellschaft sammelt das Müll schon in den Haushaltungen gesondert und hat zu diesem Zwecke einen hölzernen Kasten construirt, der in der Küche aufgestellt wird und entsprechend den 3 Gruppen 3 Sammelgefässe enthält. Entsprechend den Sammelbehältern in der Küche befinden sich nun auf dem Hofe 3 grosse Sammelgefässe. Die weitere Verarbeitung des nach dem Separationssysteme gesammelten Mülls darf erst am Verwendungsorte erfolgen, und zwar in der Weise, dass grundsätzlich nichts in den Verkehr zurückgelangt, was nicht vorher zur Verhütung etwaiger Uebertragung von Krankheitskeimen entsprechend behandelt (desinfectirt) ist. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Mitth. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. 1902, H. 1.)^c

Grundsätze für die biologische Beurtheilung des Wassers nach seiner Flora und Fauna.

Von R. Kolkwitz und M. Marsson.

Durch das Zusammenarbeiten von Chemie, Botanik, Bakteriologie und Zoologie ist man in neuerer Zeit in der Beurtheilung der Beschaffenheit eines Gewässers wesentlich vorwärts gekommen. Bei richtiger Anwendung der erwähnten Wissenszweige ist es nach Meinung der Verf. im Allgemeinen kaum mehr möglich, ein natürliches Gewässer bezüglich seines Verschmutzungsgrades unzutreffend zu beurtheilen; es wird höchstens der Fall eintreten können, dass unter besonders verwickelten Verhältnissen ein endgültiges Urtheil nicht sogleich zu erlangen ist. Wo sich viele organische, zersetzungsfähige Substanzen im Wasser finden, da trifft man auch stets eine reichliche Entwicklung von Organismen, welchen diese Stoffe zur Nahrung dienen. Meist handelt es sich um echte Saprophyten. Diese und viele andere Lebewesen sind als typische Leitorganismen für mehr oder weniger starke Verunreinigungen jetzt wohl allgemein anerkannt. Die Verf. bezeichnen nun die Abwässerorganismen als „Saprobien“ und sprechen je nach dem Grade der Verschmutzung von Poly-, Meso- und Oligosaprobien. Will man nur von Abwässerthieren sprechen, so müsste man Saprozoen sagen, während für die Pflanzen das alte Wort Saprophyten bleibe. Als am meisten charakteristische Leitpflanzen sind die Wasserpilze zu bezeichnen: sie treten zumeist im Winter auf, wenn das Wachsthum der Algen zurückgegangen ist. Die Verf. warnen aber davor, aus dem vereinzelt Vorkommen sonst typischer, vereint wachsender Organismen irgend welche falschen Schlüsse auf den Gesamtverschmutzungsgrad eines Gewässers zu ziehen. Es kommt bei solcher Sachlage stets auf das Gesamtbild an. Wenn bei der Untersuchung eines verschmutzten Gewässers dem Beobachter sich nicht Leitorganismen in besonders massenhafter Entwicklung darbieten, sondern mehr ein Gemisch zahlreicher Gattungen und Arten vorliegt, also eine Mischfauna und -flora, so muss er selbstverständlich sein Augenmerk auf alle gleichzeitig richten, also auf die Lebensgemeinschaften (Biocönos), welche auch als Vergesellschaftungen (Associationen),

Genossenschaften, Vereine und Vereinsklassen, sowie als Formationen etc. bezeichnet werden. Für Abwässer, welche reich sind an organischen, fäulnissfähigen Stoffen, ist das massenhafte Vorkommen von gewissen Chironomus- und anderen Insektenlarven und Würmern (wie Nematoden und Oligochaeten) im Grundschlamm als Leitthiere charakteristisch. Auch von den höheren Wasserpflanzen ist bekannt, dass manche, z. B. die Wasserpest (Elodea), weit in verschmutzte Zonen hineinreichen und deshalb in Menge sich in ganz verschieden stark verschmutzten Wässern finden kann. Die blosse Anwendung der chemischen Analyse kann vor Allem in solchen Fällen auf Schwierigkeiten stossen, wo z. B. die einer Vorfluth zufließenden, fäulnissfähigen Effluvia zu verschiedenen Tageszeiten sehr wechselnde Concentration oder gar qualitativ wechselnde Beschaffenheit besitzen. Bei Ermittlungen nach der Fauna und Flora dagegen gewinnt man in den meisten Fällen an den feststehenden Organismen und dem Bodengrund bezw. dem Schlamm sichere Anhaltspunkte. Auf die Art der Probeentnahme kommt sehr viel oder das Meiste an, von der Wahl des Ortes für dieselbe gar nicht zu reden. Ferner weisen die Verf. auf die Wichtigkeit der Bestimmung der im Wasser gelösten Gase hin und zeigen den Werth der botanisch-zoologischen Untersuchung und Beurtheilung für Trinkwasser. (Nach eingesandtem Sep.-Abdr. aus den Mitth. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorg. und Abwässerbeseitigung 1902, Heft 1.)^c

Die combinirte Wirkung chemischer Desinfectionsmittel und heisser Wasserdämpfe.

Von Keisaku Kokubo.

Es wurde untersucht, ob strömender Dampf von Wasser, dem chemische Desinfectantien zugesetzt waren, sporenbildende Bakterien schneller abtödtet als solcher von reinem Wasser. Als Testobjecte dienten Milzbrand, Kartoffelbacillen und ein aus Heu-Infus gewonnener trommelschlägelförmiger Bacillus. Sublimat und Schwefelsäure erwiesen sich ohne Einfluss. Essigsäure bewirkt schon bei 1 Proc. Zusatz 3 bis 4 mal so starke Wirkung. Carbolsäure und Trikresol erhöhen die Wirkung beträchtlich, Kreolin und Resorcin erst bei 2—3 Proc. merklich. Aetherische Oele (Terpentin-, Eucalyptus-, Pinus pumilio-, Anis- und Cedernholzöl) sowie Thymol bewirken wesentliche Erhöhung des Effectes und sind unter einander ziemlich gleichwerthig. Chloroform wirkt kaum, Aceton etwas besser, Benzaldehyd recht merklich, und besonders Formaldehyd erhöht schon bei sehr geringer Menge (0,1 Proc.) die Desinfectionskraft des Wasserdampfes. Chinosol und Nitrobenzol sind dem Trikresol ungefähr gleichwerthig. (Centralbl. Bakteriol. 1902. (I) 32, 234.)^{sp}

Alkohol und Sublamin als Händedesinfectionsmittel.

Von Danielsohn und Hess.

Zahlreiche Versuche ergaben, dass die Desinfection mit Sublamin allein dem Fürbringer'schen Alkoholverfahren an Sicherheit erheblich nachsteht. Dagegen eignet sich Sublamin, dessen Vorzüge vor dem Sublimat durchaus bestätigt werden konnten, gut zur Combination mit dem Alkoholverfahren. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 662.)^{sp}

Ueber die bakterienabtödtende Wirkung des Urotropins.

Von J. Czynianski.

4 g Urotropin wurden in 24 Std. Menschen gereicht und der ausgeschiedene Harn gesammelt. Derselbe wurde mit Eiterbakterien, Darm- und Typhusbacillen geimpft. Nach 36-stünd. Stehen bei 37° C. wurde kein Wachstum erkannt. Ferner wurden 2,6 g Urotropin in 100 ccm steril aufgefangenen Harn gelöst und so mit normalem Harn vermischt, dass Lösungen von 2,6—0,1 Proc. entstanden, und mit Eiterbakterien geimpft. Während letztere im normalen Harn wuchsen, wurde in den Urotropinlösungen kein Wachsthum bemerkt. Aus den Versuchen geht hervor, dass das Urotropin in Folge seiner bakterienabtödtenden Wirkung ein gutes Desinfectionsmittel ist und in seiner Wirkung zwischen Carbolsäure und Sublimat steht. Verf. bestätigt die Beobachtungen von Sachs. (Russki Wratsch 1902. 1, 1220.)^a

Ueber die Gefahr der Tetanusinfection bei subcutaner Anwendung der Gelatine zu therapeutischen Zwecken und ihre Vermeidung.

Von Paul Krause.

Verf. betont, was selbstverständlich, dass die beobachteten Infectionen nur auf fehlerhafter, nicht genügender Sterilisation der Gelatine beruhen. Diese erfolgt tadellos, wenn an 5 auf einander folgenden Tagen je 1/2 Std. im strömenden Dampfe bei 100° sterilisirt wird. Dies kann natürlich im Bedarfsfalle nicht abgewartet werden, und es sollte daher in grösseren Krankenhäusern oder geeigneten Apotheken unter sachverständiger Leitung hergestellte sterile Gelatinelösungen jederzeit den Aerzten zugänglich sein. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 673.)

Am besten wäre es, wenn eine zuverlässige chemische Fabrik derartig sterilisirte Gelatine „pro injectione“ einführt.^{sp}

Ueber ein einfaches Bakterienfilter zur Filtration kleiner Flüssigkeitsmengen.

Von W. Silberschmidt.

Auf ein dickwandiges Reagensglas mit seitlichem Ansatz (wie längst zum Absaugen kleiner Niederschlags- oder Flüssigkeitsmengen ge-

bräuchlich. D. Ref.) wird vermittelt einer durchbohrten Gummikappe die entsprechend kleine, 3,5 oder 6 cm lange Filterkerze luftdicht befestigt. Dieselbe besteht aus Porzellanerde, ist cylindrisch mit oberem breiten Rand und unterer abgerundeter Kuppe. Rand und Obertheil sind glasirt. Bezugsquelle: Wagner & Munz in München. (Münchener medic. Wochenschr. 1902. 49, 1461.) *sp*

Untersuchungen

über die Arteinheit der Knöllchenbakterien der Leguminosen und über die landwirthschaftliche Bedeutung dieser Frage.

Von H. Buhlert.

Verf. folgte der Versuchsordnung von Nobbe und Hiltner unter besonderen Vorsichtsmaassregeln gegen Verunreinigung der Culturen, indem die Pflanzen vom Beginne der Keimung an in besonders hergestellten Glasflaschen, deren Mündung mit Watte verschlossen war, gehalten wurden. Die erzielten Resultate stimmen im Allgemeinen mit denen Hiltner's überein; sie zeigen, dass die Knöllchenbildung am besten durch Bakterien von derselben Wirthspflanze erfolgt, gelegentlich auch durch solche von anderen Leguminosen, aber um so schwerer, je weiter die Pflanzen im Systeme von einander entfernt sind. So waren *Acacia*-Bakterien bei Bohnen wie bei Erbsen unwirksam. Das ganze Verhalten spricht für die Arteinheit und für das Vorhandensein nur angepasster Varietäten. Für die praktische Verwendung ist es natürlich wichtig, dass die Pflanzen im Boden Bakterien der entsprechenden Varietäten vorfinden, bezw. dass solche künstlich, zweckmässig in Reinculturen, zugeführt werden, wo nicht schon die vorgehende Bebauung sie erwarten lässt. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 148, 226, 273.) *sp*

Der Einfluss des Wachstums von Schimmel auf die chemische Zusammensetzung von Oleomargarine und Butter. Von Charles A. Crampton. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 711.)

Ueber eine neue Bakterienart im Sputum. Von Ludwig Jehle. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 192.)

Leuconostoc hominis und seine Rolle bei den acuten exanthematischen Krankheiten (Scharlach, Masern, Flecktyphus). Von Hlava. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 263.)

Ueber die Lebensbedingungen des Tuberkuloseerregers in der Salzbutter. Von Alfred Pettersson. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [I] 32, 274.)

Ueber einige psychrophile Mikroorganismen und ihr Vorkommen. Von Sigval Schmidt-Nielsen. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 145.)

Beobachtungen über den merkwürdigen Theilungsprocess bei einem proteusartigen Luftbacillus. Von Teisi Matzuschita. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 257.)

Beitrag zur culturellen Typhusdiagnose. Von Friedrich Krause. (Arch. Hyg. 1902. 44, 75.)

Fleischvergiftung und Typhus. Von E. Levy und Erwin Jacobsthal. (Arch. Hyg. 1902. 44, 113.)

Tetanus nach Gelatine-Injection. Von R. Gradenwitz. (Centralbl. Gynäkologie. 1902. 26, 966.)

10. Mikrochemie. Mikroskopie.

Ueber die Proteinkörner im Samen der Oelgewächse.

Von Bille Gram.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Wunsch veranlasst, durch eine selbstständige Untersuchung die Proteinkörner der ölführenden Samen kennen zu lernen, da die über dieselben aufgestellten Ansichten bezüglich mehrerer Bestandtheile ungenügend oder zu schwach begründet waren. Als Resultat dieser Untersuchungen lässt sich Folgendes anführen: Die Häute der Proteinkörner sind verhältnissmässig resistent, indem sie gewöhnlich Behandlung mit mittelstarker Kalilauge vertragen. In mehreren Fällen verursacht die Kalilauge eine so schnelle Erweiterung des Proteinkornes, dass die Häute zerplatzen, und der Nachweis derselben wird hierdurch erschwert. Die Anwendung von in Spiritus gekochten Schnitten wird in solchen Fällen ein deutliches Bild der Häute geben. Die Grundmasse der Proteinkörner verschiedener Samen enthält einen in Wasser leicht löslichen Stoff, der zugleich in Weingeist löslich ist, und dieser Stoff zeigte in seinen Reactionen Uebereinstimmung mit denen des Rohrzuckers. In den *Ricinus*-Globoiden ist ausser den schon von Pfeffer gefundenen Bestandtheilen zugleich Bernsteinsäure nachgewiesen, und die Globoide der anderen untersuchten Samen haben in ihrem Verhalten gegenüber Wasser, verdünnten Säuren, sauren und sauer reagirenden Salzen Uebereinstimmung mit den *Ricinus*-Globoiden aufgewiesen; man darf wohl hiernach annehmen, dass sie in chemischer Beziehung von einer entsprechenden Zusammensetzung sind. Es ist nachgewiesen, dass die Globoide und Krystalle im Fenchel phosphorsaure, äpfel- und bernsteinsäure Salze vom Magnesium und Calcium sind, und dieses Verhältniss ist vermuthlich das gewöhnliche bei den Proteinkörnern der Doldenpflanzen. Die Krystalloide kommen theils in Krystallform, theils in krystallähnlicher oder ganz abgerundeter Form vor. Die Krystalloide können in den einzelnen Samen in einer einzelnen, in zwei oder in allen drei Formen und bei gleichzeitigem Vorhandensein krystalloid-

freier Proteinkörner gegenwärtig sein. Die Krystalloide sind oft zusammengesetzt, und der Nachweis dieses Verhältnisses erfolgt gewöhnlich besonders leicht bei Anwendung mit Aether extrahirten Pulvers. Zur Untersuchung der Form der Krystalloide ist eine Lösung von Borax-Weinstein besonders geeignet. Für die technische Mikroskopie ist eine genaue Kenntniss der Proteinkörner von beträchtlich diagnostischem Werthe und u. A. der zuverlässigste und der einzige mikroskopische Weg, auf welchem die Frage betreffs Beimischung von Presskuchen aus entschälten *Ricinus*schalen in die gewöhnlich angewendeten Oelkuchen sich entscheiden lässt. Da die Herstellung haltbarer Präparate in der Beziehung von Bedeutung ist, fügt Verf. noch einige Bemerkungen über die Erfahrung hinzu, die er bei Versuchen in dieser Richtung gegen Ende der Arbeit gemacht hat. Am besten ist die von V. A. Poulsen angegebene Methode; bei Präparaten von *Cocos*, *Elaeis* und *Ricinus* stehen Häute, der unlösliche Theil der Grundmasse und zum Theil Krystalloid gut, wogegen die Globoide wegen der Behandlung mit Gerbsäure gelöst sind. Will man besonders deutlich die einzelnen Bestandtheile des *Ricinus*-Proteinkornes demonstrieren, so lässt sich dies durch Herstellung von 2 Präparaten in genügender Weise erlangen. Vollständig entfettete Schnitte werden nach einer schnellen Abspülung mit Wasser entweder ungefärbt oder durch Zusatz von ein wenig Eosinlösung zu dem Einlagemedium schwach gefärbt in Borax-Weinstein eingelegt; hierdurch erhält man ein Präparat, welches Haut und Krystalloid zeigt. Zu dem anderen Präparate verwendet man in Spiritus gekochte Schnitte, in denen die Krystalloide durch Zusatz von Kalilauge gelöst werden, dann spült man ab und legt entweder in Spiritus-Glycerin, in welchem Falle das Präparat sofort verschlossen wird, oder in *Ricinusöl* ein; hierdurch erscheint Haut, Grundmasse und Globoide. (Landw. Versuchsstat. 1902. 57, 257.) *o*

Das Färben von Fett mit Sudan III und die fettige Degeneration von morphotischen Elementen in flüssigen und halbflüssigen Medien.

Von J. B. Lewinson.

Die Anwendung von Sudan III in der Mikroskopie ist von Daddi vorgeschlagen, hat aber in der Praxis gewisse Unzulänglichkeiten, welche die Methode etwas umständlich machen, besonders dadurch, dass die Präparate durch ausgeschiedene Krystalle des Farbstoffes verunreinigt sind. Verf. schlägt folgende Vereinfachung vor: 2 Th. der alkoholischen (36-proc.) gesättigten Lösung von Sudan werden mit 1 Th. 10-proc. Formalin verdünnt und das Sudanformalin filtrirt. Das an der Luft getrocknete Präparat wird durch das Formalin-Sudan in 10—15 Min. gleichzeitig fixirt und gefärbt, worauf dasselbe mit Wasser gewaschen und unter einem Tropfen Glycerin untersucht wird. Die Farbe ist sehr deutlich. Für dauernde Aufbewahrung der Präparate werden die Ränder des Deckgläschens mit Dammarlack verschlossen. (Russki Wratsch 1902. 1, 1208.) *a*

11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Entstehung der Graphitlagerstätten.

Von Franz Kretschmer.

Ein Theil der Geologen schreibt den Graphitlagerstätten durchweg organischen Ursprung zu und erklärt die Graphitisirung theils durch gebirgsbildenden Druck, theils durch Contactmetamorphose. Weinschenk bringt den Graphitisationsprocess mit eruptiven Vorgängen in Zusammenhang, und er sieht in den Graphitlagerstätten von Passau und Krumau nur anorganische Nebenproducte aus gasförmigen Kohlenoxyd- und Cyanverbindungen, welche von dem dortigen Granitmassiv ausgegangen sind. Zur richtigen Deutung der genetischen Verhältnisse der Graphitfundstätten betrachtet Verf. die Vorkommen im Passauer Walde, von Krumau-Schwarzbach, Altstadt-Goldenstein, Schweine und Vierhöfen, Oels (Mähren), Mühldorf, Marbach, Pögstal (Nieder-Oesterreich), Trieben, Mautern, Leims, Kaisersberg (Steiermark), Borrowdale (Cumberland), Mariinskoi (Sibirien), Ceylon, Ticonderoga (New York) und zeigt, dass trotz aller Vielgestaltigkeit bei den Graphitvorkommen eine Aehnlichkeit bezw. Einheitlichkeit in petrographischer Hinsicht und betreffs der Lagerung sich erkennen lasse. Der Graphit kommt überall in Lagern und Linsen, nirgends in wirklichen Gängen vor, der lagerförmige Typus geht in flötzähnlichen, bei den jüngsten steirischen Graphiten sogar in echte Flötze über. In tektonischer Beziehung sind die Lagerstätten ähnlich wie die Steinkohlenflötze in Mulden und Sätteln eingelagert. Die Stetigkeit der Graphitflötze im Streichen und Fallen in annähernd derselben Mächtigkeit mit vollkommen parallelen Begrenzungsflächen, die nur den geschichteten Gebirgen eigen ist, widerspricht der Weinschenk'schen Theorie. Nach Ansicht des Verf. ist der Graphit das Endproduct einer allmählichen Umwandlung der Pflanzenfaser in Steinkohle, Anthracit und Graphit. An der Hand von Analysen wird der Uebergang gezeigt. Ebenso wird die Zusammensetzung der Asche gedeutet. Die Menge des Kohlenstoffs ist nicht entscheidend für den Werth des Graphites, sondern nur für seine Verwendbarkeit für pyrometrische Zwecke und für die Bleistiftfabrikation. Für letztere sind nur die feinschuppigen Sorten verwendbar, der grobschuppige von Ceylon und Passau dient für Schmelztiegel. Weinschenk hat nun die Umwandlungsproducte des Gneisses eingehend verfolgt und bringt

sie in Beziehung zur Ablagerung des Graphites, Verf. dagegen behauptet, dass die epigenetischen Veränderungen der Nebengesteine der Graphitlager in keiner Beziehung zur Entstehung der Graphitmasse stehen. Nach Ansicht des Verf. ist der Graphit die metallartige der beiden krystallinen Modificationen des Kohlenstoffs, die schuppigen Aggregate sind nur nach zwei Dimensionen entwickelt, die dritte, die Länge fehlt, man kann also auch sagen: Der Graphit ist die Glimmerform des Kohlenstoffs und wie dieser unter hohem Drucke gebildet worden. Graphit ist also aus Steinkohle entstanden unter dem Einflusse mechanischer Kräfte, nebenbei unter Einwirkung eruptiver Massengesteine. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 455, 473.) u

Das Vorkommen von Steinkohlen am Schwarzen Meere in Kleinasien.

Von W. Möllmann.

Am anatolischen Gestade des Schwarzen Meeres zieht sich östlich von Heraclea bis nach Amastra ein ungeheueres Steinkohlenfeld hin, das an Grösse und Mächtigkeit sowohl, als auch an Zahl und Stärke der Flötze in Europa nicht seinesgleichen hat. Das Kohlengebirge tritt von Kiösse-Agzi bis fast nach Tefflenli, dann bei Kirechlik und Tchaou-Agzi auf mehrere Kilometer, bei Illi-Sou bis Kilimli, bei Kozlou und Zongouldak, bei Amastra und an anderen Stellen im Inneren des Landes in reinen Kohlenausbissen zu Tage. Die Längenerstreckung des Lagers beträgt etwa 180 km, die Breite ca. 50 km, es ist überlagert von conglomeratisch ausgebildetem Sandstein, Kalk und Thon, die wahrscheinlich der Triasformation angehören. Die Mächtigkeit der zahlreichen Flötze beträgt 2—5 m, das Hauptflötz hat sogar 10 m und ist ohne Zwischenmittel. Verf. glaubt annehmen zu dürfen, dass bis zu einer Teufe von 600 m 100 Mill. t, weiter bis zu 1000 m noch 50 Mill. t Kohlen anstehen. Die Qualität der Kohle ist eine vorzügliche; Asche 1,75—5 Proc., flüchtige Bestandtheile 37 Proc., Koks 60—65 Proc. Die Kohle ähnelt nach ihrem Habitus der Kokskohle von Westfalen. Der geologische Aufbau des Gebirges ist sehr regelmässig, grössere Verwerfungen sind selten. Leider eignet sich die Küste nicht zur Verladung grosser Kohlenmassen, der einzige Hafen für den Grossbetrieb ist Heraclea. (Glückauf 1902. 38, 865.) u

Ueber den Kaolin in Ifö in Schweden.

Von Odelstjerna.

Während die feuerfesten Thone Westschonens schon längere Zeit bekannt sind, wusste man bis jetzt nicht, dass in Ostschonen ein grosses Lager vorkommt, welches noch feuerfestere Thone führt. Das Lager tritt am Nordende der Insel im Ifsjö auf, welches bei 30 m Mächtigkeit ca. 6 Mill. cbm ausgezeichneten Materialen enthalten soll. Auf dem Kaolin liegt ein 2—4 m mächtiges lehmhaltiges Sandlager, das als Jökelgrus bezeichnet wird; über letzterem befindet sich ein Kalklager von 10 bis 12 m Mächtigkeit, darüber 4—6 m pulverförmiger Kalk und obenauf eine kaum 0,3 m starke Erdschicht. Die Kalke sind sehr phosphorreich. Das Hauptlager besteht aus einem ganz vorzüglichen Kaolin, welcher im geglühten Zustande aus 52,51 Proc. Kieselsäure, 45,10 Proc. Thonerde, 1,49 Proc. Eisenoxyd, 0,04 Proc. Talkerde und 0,94 Proc. Alkalien besteht, während der bekannte Zettlitzer Kaolin 53,70 Proc. SiO₂, 44,18 Proc. Al₂O₃, 0,95 Proc. Fe₂O₃ und 1,21 Proc. Alkalien enthält. Der Thonerdegehalt des Ifö-Kaolins ist also noch grösser als der des Zettlitzer Kaolins. — Die Fabrik liefert verschiedene Sorten von feuerfesten Steinen, darunter einen solchen, welcher weder anschwillt, noch einschrumpft, welcher die Stettiner Chamotteziegel für Hochofengestellsteine ersetzen soll. Man mengt zerkleinerten sintergebrannten Kaolin und rohen Kaolin und hofft, durch genaues Abpassen das Silicatgrades Steine für alle Arten Beschickungen herstellen zu können. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 492.) u

12. Technologie.

Zum Abbinden des Cements.

Von N. Ljain.

Ueber die Unregelmässigkeit des Abbindens der Portlandcemente veröffentlicht Verf. eine Reihe von Studien, aus denen bezüglich der Beschleunigung des Abbindens folgende Erklärung bemerkenswerth ist. Nach dem Brennen hat der Klinker immer CaO, welches sich mit Wasser verbindet. Ca(OH)₂ und Gyps vermindern die Schnelligkeit des Abbindens, da sie im Wasser löslich sind. Mit der Zeit aber (mehr oder weniger lange) verwandelt sich CaO in CaCO₃, und abhängig hiervon vergrössert sich die Schnelligkeit des Abbindens in mehr oder weniger starkem Grade. Gyps geht mit dem Kalkaluminat die Verbindung Al₂O₃ · 3CaO · 3CaSO₄ ein, und beim Eingehen dieser Verbindung verliert der Gyps seine Fähigkeit, das Abbinden zu verlangsamen. Tricalciumaluminat, welches auf die Beschleunigung des Abbindens wirkt, verliert ebenfalls seine Fähigkeit, weil es in das Hydrat übergeht, aber bedeutend weniger, da es in geringerer Menge als Gyps dazu nöthig ist und es noch immer in genügendem Quantum im Cemente bleibt, damit derselbe raschbindend bleiben kann. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 874.) τ

Ueber die Einwirkung von Kalksulfaten auf Cemente.

Von L. Deval.

Wie Le Chatelier nachgewiesen hat, vergrössern hydratisirte erhärtete Mörtel, in pulverisirtem Zustande mit niedergeschlagenem Kalksulfat zu Brei angerührt, sehr schnell ihr Volumen, indem sich das Tricalciumaluminat mit dem Kalksulfat verbindet und unter bedeutender Volumenzunahme krystallisirendes Aluminiumsulfat bildet. Verf. hat in einer Reihe von Versuchen an verschiedenen Cementen die abgebundene Kalksulfatmenge festgestellt und dabei gefunden, dass die gebundene Kalksulfatmenge in dem Momente, wo die Volumenzunahme beendet erscheint, im Allgemeinen viel geringer ist als diejenige, welche durch die Thonerde gebunden werden könnte, wenn dieselbe sich gänzlich in Form von Tricalciumaluminat befunden hätte. Dieser Umstand könnte beweisen, dass die Thonerde in den Cementen nicht in ihrer ganzen Masse als Tricalciumaluminat vorhanden war, oder dass der Versuch nicht genügend lange dauerte. Die grösste gebundene Kalksulfatmenge wurde bei den über 20 Tage anhaltenden Versuchen gefunden. Die Menge des gebundenen Kalksulfates nimmt nach dem vierten Monate ab. (Thonind.-Ztg. 1902. 26, 913.) τ

Verfahren zum Irisiren von Glas.

Von J. Rindskopf.

Hiernach werden die zum Irisiren erforderlichen Substanzen, z. B. Zinnsalz, salpetersaures Strontium oder salpetersaurer Baryt unter Einwirkung des elektrischen Stromes in einem geeigneten Behälter zur Verdampfung gebracht und der an der Glaspfeife befindliche Gegenstand in heissem Zustande durch eine verschliessbare Oeffnung in das Innere des Behälters eingeführt. Nachdem das Glas der Einwirkung der Dämpfe eine gewisse Zeit lang ausgesetzt war, wird es in den Kühlöfen gebracht. (Sprechsaal 1902. 35, 945.) τ

Die Fabrikation von Calciumcarbid in Italien.

Von C. Pio.

Die anfänglich recht gefährlichen Apparate zur Verwendung des Acetylgases sind so weit verbessert, dass die Carbidfabrikation in Italien gewinnbringend geworden ist. Nach Erbauung der Fabrik von Pont Saint Martin bei Ivrea errichtete 1897 die Società Italiana dei Forni Elettrici eine Fabrik in Narni, etwas später die Società Italiana del Carburo di Calcio mit einem Capitale von 3 Mill. Fr. und einer Kraft von 3000 P.S. eine solche an den Marmore-Fällen bei Terni und im August des nämlichen Jahres eine Turiner Gesellschaft eine weitere in S. Marcello d'Aosta, welche die Wasserkraft der Dora Baltea benutzt. Der Preis von 1 t des Carbides ist neuerdings von 250 Fr. auf 437 Fr. gestiegen in Folge eines auf dem europäischen Continente gebildeten Syndicates. Doch macht in einem neueren Aufsätze Memmo darauf aufmerksam, dass der Preis von 250 Fr. der für die italienischen Werke vorthaftere sei, deren Produktionskosten für 1 t 120 Fr. nicht übersteigen dürften. (Electrical World and Engineer 1902. 40, 375.) d

Ueber Aminoammoniakwasser aus den Abfalllaugen der Melasse-Entzuckerung.

Von K. Andrlík.

Verf. bespricht die verschiedenen Verfahren der Destillation von Ammoniakwasser aus den Abfalllaugen von der Melasse-Entzuckerung, ebenso die hierüber veröffentlichten Arbeiten. Er hat Destillationsversuche nach dem Verfahren von Fischer und Störba durchgeführt, aus welchen hervorgeht, dass das Ammoniakwasser eigentlich Aminoammoniakwasser heissen sollte. Es enthält 2,7—5,6 Proc. Stickstoff, und von dieser Menge ist nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ als Ammoniak anwesend, der Rest des Stickstoffs entfällt auf Amine und eine kleine Menge auf Pyridin und Pyrrol. Das Ammoniak und die Amine sind an Kohlensäure gebunden. Das Ammoniakwasser enthält auch 0,5—1,3 Proc. Methylalkohol. Derselbe verflüchtigt sich vollständig schon nach dem Abdestilliren von 30 Proc. des Aminoammoniakwassers. Man kann Amine und Ammoniak nicht durch blosse fractionirte Destillation des Wassers mit Kalk trennen. Wenn man die überdestillirten Basen in Schwefelsäure absorbiert, bleiben die Amine in den Mutterlaugen von Ammoniumsulfat. Diese Laugen enthalten 10—13 Proc. des gesammten Stickstoffs, und hiervon entsprechen 20—23 Proc. Ammoniak, 5—10 Proc. Monomethylamin, 20 Proc. Dimethylamin, der Rest dann Trimethylamin und anderen Aminen, Pyrrol, Pyridin etc. Wenn man die flüchtigen Basen durch Phosphorsäure absorbiert, so gelingt die Scheidung von Ammoniumsulfat und Aminosalzen besser. Die Mutterlaugen von den phosphorsauren Aminen krystallisiren auch nicht besser und zersetzen sich beim Kochen, lassen Amine entweichen, während freie Phosphorsäure zurückbleibt, was man vielleicht technisch verwerthen könnte. Zur Bestimmung der Stickstoffbestandtheile für technische Zwecke hat Verf. die Methode von Bresler, die sich zur Trennung des Ammoniaks von Monomethylamin gut eignet, angewendet, dagegen lässt sich die Trennung von Di- und Trimethylamin als Platindoppelsalz quantitativ nicht durchführen, auch wenn man 80-proc. Alkohol anwendet. (Listy cukrovarnické 1902. 20, 473.) jc

Die Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak in den Abfalllaugen der Melasse-Entzuckerung,

Von R. Andrlík.

Verf. hat sich mit der schon oft besprochenen Frage der Ueberführung des Stickstoffs der Abfalllaugen in verwertbare Form, vorzugsweise in Ammoniak, beschäftigt. Bis jetzt hat man versucht, die Laugen in Retorten zu verbrennen, wobei aber unter den Destillationsproducten der Stickstoff fast nur als Amine übergang. Verf. hat zu dem Zwecke des Ammonisirens der Abfalllaugen die Einwirkung von verschiedenen Bakterien versucht. Die Versuche wurden mit folgenden Bakterien unter den gewöhnlichen Maassregeln durchgeführt: 1. *Bac. proteus vulg.*, 2. *Bac. megatherium*, 3. *Bac. rhamnosus*, 4. *Bac. mycoides*, 5. *Bac. subtilis*, 6. ein Gemisch von diesen Culturen (2—5), und gaben folgende Resultate: Das Ammonisiren unter den bei diesen Versuchen gewählten Bedingungen war zu langsam, so dass an eine technische Verwerthung der Abfalllaugen nicht zu denken ist. Am besten hat sich noch *Bac. megatherium* bewährt, der bis zu 62 Proc. Stickstoff in eine flüchtige Form übergeführt hat. Die Bildung von Aminen hängt mit der Zersetzung von Betain, von dem 72 Proc. verschwunden sind, zusammen. Die Menge aller Säuren, besonders der durch Aether extrahierbaren, wurde vergrößert, und zwar bis zu 300 Proc. der ursprünglichen Menge. (*Listy cukrovarnické 1902. 20, 521.*) *je*

Ueber das Verhalten der Ammoniumsalze einiger Aminosäuren in wässrigen und in Zuckerlösungen in der Wärme.

Von K. Andrlík.

Es ist wohl bekannt, dass einige Säfte beim Kochen ihre Alkalinität verlieren und sauer werden. Bis jetzt hat man diese Erscheinung durch eine Zersetzung von Zucker unter Entstehung von Säuren erklärt; doch diese Erklärung ist nicht hinreichend, da das Entstehen von Säuren aus Zucker eine starke Karamelisierung oder eine Oxydation bedingt. Aber weder das eine, noch das andere tritt ein, und die Acidität entsteht doch. Verf. hat schon früher beobachtet, dass die ihre Alkalinität verlierenden Säfte nicht genügende Mengen von nichtflüchtigen Basen enthalten, um die vorhandenen Säuren, besonders die Asparaginsäure, zu sättigen, so dass diese sich mit Ammoniak verbindet. Die Ammoniumsalze der Amidosäuren aber verlieren beim Erwärmen leicht ihr Ammoniak und werden sauer, so z. B. die Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin, die sich in Rübensäften vorfinden. Verf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten der Ammoniumsalze dieser Säuren beim Kochen in wässrigen und Zuckerlösungen zu studiren, und ist zu folgendem Schlusse gekommen: 1. Wässrige, wie Zuckerlösungen der Ammoniumsalze der genannten Säuren verlieren beim Kochen Ammoniak. 2. Dieselben Lösungen mit deutlich alkalischer Reaction auf Phenolphthalein sind durch Kochen sauer geworden. Die Acidität wächst mit der Concentration, zu welcher man die Lösung eingedampft hat. 3. Die sauer reagirenden Ammoniumsalze der Asparagin- und Glutaminsäure verursachen die Inversion der Saccharose in Zuckerlösungen. 4. Beim Abdampfen im Vacuum verflüchtigt sich zwar auch Ammoniak aus den Salzen, die Inversion ist aber sehr gering. 5. Ammoniumsalze des Tyrosins und Leucins, in Zuckerlösungen gekocht, verursachen nur eine geringe Inversion, obwohl sie alles Ammoniak verlieren. 6. Man kann also das Vorkommen der Acidität in Säften, die beim Abdampfen ihre Alkalinität verlieren, gut durch die Anwesenheit der Ammoniumsalze von Amidosäuren erklären. (*Listy cukrovarnické 1902. 20, 569.*) *je*

13. Farben- und Färberei-Technik.

Ueber Nitroäthylbenzole und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe.

Von G. Schultz und J. Flachsländer.

Für eine gute Ausbeute an Mononitroäthylbenzol sind Zeitdauer der Nitrirung des Aethylbenzols, allmälige Steigerung und Innehaltung einer bestimmten Grenze der Temperatur, ferner sehr langsamer Zutritt der Nitrirsäure bei kräftigem Rühren die bestimmenden Factoren. Die Trennung der entstandenen isomeren Nitroäthylbenzole war nur durch eine langwierige fractionirte Destillation im Vacuum möglich. Das Gemisch der beiden Nitroäthylbenzole enthielt $\frac{2}{3}$ *o*-Nitroäthylbenzol und $\frac{1}{3}$ *p*-Nitroäthylbenzol. Zur näheren Charakterisirung des *p*-Nitroäthylbenzols wurde das noch nicht beschriebene Natriumsalz der Monosulfosäure dargestellt. Dasselbe krystallisirt in sehr schönen, langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Untersuchung der Rückstände und der sauren Waschwässer, welche bei der Reinigung des rohen Nitroäthylbenzols entstanden waren, zeigte, dass dieselben 1,2,4-Dinitrobenzoesäure (Schmelzp. 179°) und *p*-Nitrobenzoesäure enthielten. Daneben hatten sich kleine Mengen eines nitrirten Phenols gebildet. Das *o*-Nitroäthylbenzol wurde nun zum Diamidodiäthylphenyl reducirt. Dieses bildet ein Dichlorhydrat in Form prachttvoll perlmutterglänzender Blättchen, die sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen. Ein Monochlorhydrat, wie es leicht beim Benzidin entsteht, wurde nicht beobachtet. Die aus dem Chlorhydrat erhaltene freie Base erwies sich als eine dunkle, harzige, nicht krystal-

lisationsfähige Masse. Verf. hat die Einwirkung der Pikrinsäure auf die 3 homologen Basen studirt: Das Verhalten der Pikrate vom Benzidin, Tolidin und Diamidodiäthylphenyl in wässriger Lösung und beim Erhitzen steht mit dem Grade der Homologie der Basen im Zusammenhange, und zwar derart, dass sich das Benzidin als die schwächste, das Diamidodiäthylphenyl als die stärkste Base unter ihnen erweist, während das Tolidin in der Mitte steht. Analog ist das Verhalten der Pikrate beim Erhitzen, und analog sind die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Salze in Wasser. Das Diamidodiäthylphenyl lässt sich mit 2 Mol. Natriumnitrit leicht diazotiren. Die erhaltene Tetrazoverbindung liefert mit den bekannten Componenten Disazofarbstoffe, welche an die aus *o*-Tolidin erhaltenen sehr erinnern. Die Tetrazoverbindung des Diamidodiäthylphenyls combinirt mit Naphthionsäure noch schwieriger als das Tetrazoditoyl, welches wieder schwieriger als Tetrazodiphenylchlorid sich mit Naphthionsäure verbindet. Die neuen aus Tetrazodiäthylphenyl hergestellten Farbstoffe bieten nichts Bemerkenswerthes, was sie von den bekannten analogen Farbstoffen charakteristisch unterscheiden würde. (*Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 153.*) *δ*

Ueber das Netzen der Baumwolle.

Von Ed. Justin-Mueller.

Um Baumwolle zu netzen, d. h. um sie zum Färben vorzubereiten, unterwirft man sie in den meisten Fällen dem sogenannten Nachbäuchen, und wenn man sie rasch netzen will, so giebt man im Allgemeinen einem heissen oder siedenden Bade Natrium- oder Ammoniumsulfocinat zu. Ungebleichte Baumwolle netzt sich sehr schwierig mit Wasser, selbst mit siedendem; um sie rasch, augenblicklich zu netzen, greift man zum Sulfocinat, welches die Eigenschaft besitzt, das Netzen zu erleichtern. Seifen besitzen auch diese Eigenthümlichkeit, sogar in ausgesprochenem Grade. Um den Werth einer Seife in dieser Hinsicht festzustellen, hat Verf. vergleichende Versuche unternommen, aus denen der Schluss zu ziehen ist, dass eine gut hergestellte reine Seife das Netzen der Baumwolle leichter hervorruft als das Sulfocinat. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Bull. Soc. Ind. de Rouen 1902.) *c*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Prüfung der Sprengkapseln.

Mit der wachsenden Verwendung von Sicherheits-Sprengstoffen ist auch die Bedeutung der Sprengkapseln gestiegen. Die Füllung der Kapseln besteht aus einer Mischung von Knallquecksilber und chloresaurem Kalium, die Menge der Füllung steigt je nach den Nummern 1—9 von 0,3—2,5 g. Zur Einleitung einer ordnungsmässigen Explosion sind bei den verschiedenen Sprengmitteln verschiedene Mengen Mischung nöthig. Da nun aber einerseits das Mischungsverhältniss der beiden Substanzen nicht constant ist (in Deutschland meist 85 Knallquecksilber + 15 Kaliumchlorat), und andererseits die Mischung beim Lagern Feuchtigkeit anzieht, so bleibt zur Feststellung der Wirksamkeit der Kapseln nur der Versuch übrig. Die von der Roburitfabrik zu Witten eingeführte Prüfungsvorrichtung besteht in einer 4 mm dicken Bleiplatte von 45 mm im Quadrat, auf welche die Kapsel mit der Zündschnur aufgesetzt wird. Bei der Explosion schlägt die Kapsel in die Bleiplatte eine Vertiefung, die in Verbindung mit den weiteren Explosionsspuren ein Bild von der Gebrauchsfähigkeit der Kapsel giebt. Bigg-Wither hat Kapseln mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte probirt. Die Wirkung derselben ist in 12 Photographien wiedergegeben, und die Erklärung der einzelnen Bilder ist beigegeben. (*Glückauf 1902. 38, 906.*) *u*

Verhüttungsversuche mit einer schwerspathhaltigen Zinkblende.

Von Karl Sander.

In der Hüttenpraxis nimmt man an, dass beim Zinkhüttenprocesse Calcium- und Baryumsulfat zu Sulfiden reducirt werden, und dass diese auf das reducirte Zink einwirken, so dass eine bestimmte Menge Zink als Sulfid im Rückstande bleibt. Verf. hat nun einen vergleichenden Destillationsversuch mit einer südfranzösischen bleihaltigen Blende gemacht, von der die eine Sorte 9,2 Proc. Schwerspath (im gerösteten Zustande) hielt. Es wurden 10 Muffeln mit dieser Blende, 10 andere Muffeln mit baryumfreier Blende beschickt. Die Räumchen auf Zink untersucht ergaben aus der Blende mit Schwerspath einen Rückhalt von 2,70 bezw. 2,08 Proc. Zink, die schwerspathfreie 3,54 bezw. 2,92 Proc. Die Höhe des Zinkgehaltes im Rückstande ist also gerade umgekehrt, wie man erwarten sollte. Verf. glaubt deshalb, dass ein Gehalt von Gyps oder Schwerspath nicht von Nachtheil ist. Nach Ansicht des Verf. wird das gebildete Zinksulfid in der Muffel durch metallisches Eisen zerlegt. (*Berg- und hüttenm. Ztg. 1902. 61, 465.*)

Die Versuche des Verf. genügen noch nicht zur Widerlegung der in der Praxis gemachten Erfahrung. *u*

Ueber Ventilation von Zinkhütten.

Von F. Kiessling.

In Zinkhütten ist die Entwicklung grosser Staub-, Gas- und Dampf-Mengen nicht zu vermeiden. Alle Vorkehrungen zur Verminderung des gesundheitsschädigenden Einflusses dieser Dämpfe auf die Arbeiter sind

nur von theilweisem Erfolge begleitet gewesen. Besser als Rauchfänge, verschiebbare Bleche, Aschenfalltrichter scheint eine Einrichtung zu sein, welche zuerst auf der Zinkhütte Budel eingeführt wurde, und welche darin besteht, dass die Gase mittels Ventilators nach unten durch den Aschenkeller abgesaugt werden. Die Zinkhütte in Overpelt hat jetzt eine ebensolche Anlage in Betrieb gesetzt, und die Erfolge sind so günstig, dass alle Arbeitsräume in dieser Weise ventilirt werden sollen. Die Zinköfen in Overpelt sind dreietagig, die Räumaschen fallen durch Aschenfalltrichter in hohe Keller. Bisher waren die Abfalltrichter geschlossen, und die Staubwolken sollten durch Rauchfänge abziehen; jetzt fallen die Aschen direct in die Keller, die durch eiserne Thüren geschlossen sind, und aus denen der Ventilator durch einen Canal die Gase absaugt und durch einen hohen eisernen Kamin in's Freie bläst. Der Arbeitsraum ist jetzt auch während des Manövers völlig staubfrei. Verf. glaubt, auch bei Zinkhütten, welche keine Aschenkeller haben, denselben Erfolg zu erzielen, wenn man die Rohre über den Rauchhauben in ein gemeinsames Sammelrohr mit Ventilator leitete. Durch Anbringung grösserer Flugstaubkammern liesse sich vielleicht auch eine Menge Zinkoxyd wiedergewinnen. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1902. 61, 478.) u

Kupferlaugerei zu Falun.

Die alte Kupfergrube in Falun liefert sog. harte und weiche Pyrite. Erstere bestehen aus Quarz und Kupferkies, sie enthalten ca. $3\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer. Letztere sind hauptsächlich Pyrite mit ca. 1 Proc. Kupfer. Das Harterz wird in Haufen geröstet, wobei ca. 10 Proc. Schwefel abbrennen, das Weicherz wird zur Erzeugung von Schwefelsäure in Oefen abgeröstet, wobei 30 Proc. Schwefel nutzbar gemacht werden. Man mischt 45 t Abbrände vom Harterz; 12 t Abbrände vom Weicherz mit 14 bzw. 10 Proc. Salz, zerkleinert das Gemenge in Kugelmühlen und röstet chlorirend im Howell-White-Ofen bzw. in einem zweierdigen Ofen, von denen erster 15 t, der andere 7 t durchsetzt. Die Laugerei geschieht in Holzgefässen mit Wasser und schwacher Salz- oder Schwefelsäure. Die Lauge enthält alles Kupfer als Chlorid, Wismuth, Selen, Silber und einen Theil des Goldes. Der Rest des Goldes wird mit Chlorwasser aus dem Rückstande ausgelaugt. Das Kupfer wird mit Eisen als Cementkupfer gefällt, letzteres verschmolzen, auf Kupfervitriol verarbeitet, der Rückstand, enthaltend Silber, Gold, Selen und Wismuth, wird verbleit durch Verschmelzen mit Glätte, Soda, Sägespähne. Zu der Goldchloridlösung setzt man etwas von der ursprünglichen Kupferlösung, welche Ferrochlorid enthält, es fällt Gold in äusserst feiner Vertheilung, man setzt deshalb zur Erzielung eines dichten Niederschlages Bleiacetat und Schwefelsäure zu. Die Mutterlauge der Kupferextraction wird auf Ferrosulfat verarbeitet und dieses gebrannt. Die Werke zu Falun liefern jährlich 100 t Kupfersulfat, 300 t Ferrosulfat, 1000 t Eisenoxydfarbe, 400 kg Silber und 100 kg Gold. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 278.) u

Der Einfluss des Glühens und Abschreckens auf die Zugfestigkeit von Eisen und Stahl.

Nach A. Brinell. Von A. Wahlberg.

Brinell hat zur Ermittlung obiger Verhältnisse 13 verschiedene Eisen- und Stahlsorten von sehr wechselnder Zusammensetzung in der Form von Rundstäben von Normalform verschiedenen Behandlungsweisen (je 31) unterworfen. Diese Behandlung bestand in Warmwalzen ohne Nachbehandlung, Glühen und langsames Abkühlen bei verschiedenen Temperaturen, Abschrecken in Wasser, Oel und Blei bei verschiedenen Temperaturen, mit und ohne Anlassen. Das Material war saurer schwedischer Martinstahl. Chemische Zusammensetzung, die Art des Glühens, der Glühofen, das Abschrecken sind besonders besprochen. Die Versuchsergebnisse lassen sich besser übersehen, wenn man die Materialien je nach dem Kohlenstoffgehalte in Gruppen zusammenfasst. Gruppe I = 0,84 Proc. C im Mittel, II 0,39 Proc., III 0,20 Proc. Die praktischen Schlüsse sind die folgenden: Beim Glühen und langsamen Abkühlen wurde festgestellt, dass die elastischen Eigenschaften und die Zähigkeit des Materials durch die Erwärmung bis auf 350° erhöht werden, ohne dass die absolute Festigkeit wesentlich beeinträchtigt wird (während man sonst annimmt, dass bearbeitetes Material durch Glühen an Festigkeit und Elasticität verliert). Bei dem Härten in Wasser verhält sich das Material verschieden, je nachdem man auf 750° oder höher erhitzt. Die Veränderung eines Stahles durch Abschrecken bei 750° ohne nachfolgendes Anlassen besteht in der Abnahme der Zähigkeit, die stärker bei weichem als bei hartem Materiale auftritt, dagegen wird die Streck- und Bruchgrenze erhöht, besonders bei weichem Materiale. Durch nachfolgendes Anlassen auf 350° wird der beim Abschrecken verloren gegangene Grad der Dehnbarkeit wieder erreicht. Bei 850° und 1000° abgelöschte Proben zeigen, dass die geeignetste Härtungstemperatur bei 850° liegt, dass es aber nicht viel ausmacht, wenn das Ablöschchen erst bei 1000° geschieht. Bei der Härtung in Oel von 80° bestätigte sich die alte Erfahrung, dass Oel eine geringere Härtung hervorruft als Wasser. Die Ergebnisse der Härteversuche in Blei von 550° sollten denen beim Abschrecken mit Wasser und Anlassen auf 550° ähnlich sein, das Abschrecken in Blei wirkt aber viel weniger kräftig. Weiter ist noch der Einfluss der chemischen Zusammensetzung in Betracht gezogen. Es

konnte die Thatsache bestätigt werden, dass Mangan das Härtungsvermögen des Stahles steigert, dagegen nimmt die absolute Festigkeit nicht zu. Der Einfluss des Siliciums ist nicht gross, wenn auch natürlich Silicium eine Abnahme der Zähigkeit und ein Wachsen der Festigkeit bewirkt. Schwefel übt in grossen Mengen entschieden einen schädlichen Einfluss aus, mit 0,15 Proc. Schwefel ist das Material dem schwefelfreien ganz ebenbürtig, was wohl dem compensirenden Einflusse des Mangans zuzuschreiben ist. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 881.) u

Streckenausbau in sehr druckhaftem Gebirge. Von Jacob. (Glückauf 1902. 38, 879.)

Ueber die Gleitbahn des Planen-Stossherdes für die Aufbereitung der Erztrübe. Von Hilt. (Glückauf 1902. 38, 860.)

Alte Schächte des Salzbergwerkes in Bochnia. Von F. Piestrak. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 500.)

Ueber das Nickel im Nickelpirrhrotit von Sudbury. Von W. Dixon. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 506.)

Die Goldfelder von Costa Rica. Von M. Franklin Reitz. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 210.)

Einige neue Röstöfen. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 216.)

St. Mary's Bleihütte, Cornwall, England. Von Ryan Lewis. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 216.)

Magnetische Aufbereitung von Zinkblende zu Denver, Colorado. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 217.)

Wassergehalt der Eisenerze vom Oberen See. Von N. P. Hulst. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 302.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Continuirliche Elektrolyse von Metallsalzlösungen.

Von N. S. Keith.

Die vom Verf. in Betracht gezogenen Metallsalzlösungen sind solche, welche Kupfer-, Ferro- und Ferrisulfat und Schwefelsäure enthalten, es sind entweder natürliche Grubenwässer oder durch Laugerei entstandene Lösungen. Das Geheimniss der continuirlichen Elektrolyse solcher Laugen besteht darin, dass man die starken Laugen mit grösseren Stromdichten behandelt als die weiter entkupferten. Der stark entkupferte Elektrolyt dient dann wieder als neues Laugemittel. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 131.) u

Methode zur elektrolytischen Zinkgewinnung aus Erzen.

Von S. S. Sadtler.

Der Vorschlag des Verf. geht dahin, durch Elektrolyse von Kochsalz Hypochlorit zu erzeugen, mit diesem Zink oder Zinkblende zu lösen und die entstehende Natriumzinkatlösung zu zerlegen, wobei Zink abgeschieden wird und gleichzeitig Chlor wieder frei wird, um Hypochlorit zu bilden. Es soll ein Diaphragma (!) aus präparirtem Aluminiumsilicat zur Verwendung kommen, die Spannung soll 2,5 V., die Stromdichte 50 A. auf 1 qm betragen. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 141.) u

Verkupferung von Metallen nach dem Verfahren von Dessolle.

Von H. Fontaine.

Das Kupfer wird aus dem Sulfate niedergeschlagen. Neu an dem Verfahren ist, dass der Elektrolyt durch eine Anzahl von Röhrchen aus einem höher liegenden Behälter dem Bade zugeführt wird, so ununterbrochen mit heftigem Stosse gegen die Anode, wie gegen die Kathode trifft und dadurch alle Fremdkörperchen oder Gasteilchen, die etwa an der Kathode anhaften und die Regelmässigkeit des Niederschlages stören könnten, abwäscht. (L'Electricien 1902. 23, 470.) d

Neue Concentrations-Kette.

Von Henry S. Carhart.

Verf. stellt eine Kette zusammen aus zwei Nickel-Elektroden in $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Nickelsulfat- oder -chloridlösung. Bei äusserer Verbindung der Elektroden fliesst nun im Elektrolyten der Strom gerade umgekehrt wie in der bekannten Concentrations-Kette: Zink in verschieden verdünnter Zinksulfatlösung. C. J. Reed bestätigt die Erscheinung. Auch die Discussion bringt keine Erklärung. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 105.) u

Der elektrolytische Gleichrichter.

Von C. F. Burgess und C. Hambuechen.

Die Verf. untersuchen, in wie weit die elektrolytische Zelle als Mittel zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom für praktische Zwecke in Betracht komme. Sie benutzen dabei die bekannte Anordnung mit Aluminiumanoden in verschiedenen Elektrolyten. Erklärt wird die Erscheinung durch Bildung einer Oxydhaut, die sich je nach der Richtung des Stromes bildet oder löst. Die Verf. haben nun gefunden, dass die Oxydhaut zunächst nicht absolut isolirt, sondern dem Strom der einen Richtung so grossen Widerstand entgegensetzt, dass nur ein kleiner Theil des Stromes hindurchgeht. Dieser Stromantheil fliesst durch feine Oeffnungen in dem Ueberzuge, die unregelmässig über die Oberfläche vertheilt sind. Bei Umkehr der Stromrichtung fliesst der Strom wieder durch diese Löcher und erweitert sie, der Widerstand sinkt, bei weiterem Stromwechsel verkleinern sich die Löcher wieder.

Die Verf. haben dann Beschaffenheit der Oberfläche einer solchen „activen“ Aluminiumplatte sichtbar gemacht, indem sie die Platte als Kathode in eine Kupferlösung hängten. Bei mikroskopischer Vergrößerung zeigt sich auf der Platte ein Kupferniederschlag an den Stellen, wo die Aluminiumoberfläche von dem Schutzüberzuge nicht bedeckt war. Die weiteren Studien der Verf. an der Aluminiumzelle (Bleikathode, Aluminiumanode, Kaliumphosphat als Elektrolyt) sind mitgeteilt und die Resultate durch eine Reihe Curven erläutert. Die Verf. glauben, aus ihren Untersuchungen den Schluss ziehen zu können, dass die Verwendung dieses elektrolytischen Gleichrichters auch für technische Zwecke nicht ohne Aussicht auf Erfolg ist. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 147.*) *u*

Zinkbromid-Accumulator.

Von Herbert H. Dow.

Der Sammler besteht aus je einer Zink- und Kohle-Elektrode und einer Bromzinklösung als Elektrolyt. Beim Laden wird Zink auf der Zinkelektrode niedergeschlagen, und an der Kohle wird Brom frei; beim Entladen verschwindet das Brom, und Zink löst sich. Die Spannung beträgt 1,7 V. Weitere genauere Angaben (Capazität etc.) fehlen. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 127.*) *u*

Zerstört Wechselstrom Bleiröhren?

Hierüber hat Trotter einige Versuche mit Bleiröhren und Bleiplatten angestellt, die in feuchte Gartenerde eingebettet worden waren. Die angewendeten Ströme hatten nur eine geringe Stärke. Doch zeigte sich nach 4 Wochen bei einer Stromdichte von 0,025 A. auf 1 qcm auf dem Blei eine dichte Kruste, und auch noch bei 0,000694 A. auf 1 qcm zeigten sich deutliche Zeichen von Corrosion. (*Electrician 1902. 49, 461.*) *d*

Aetzalkali und Chlor durch Elektrolyse auf trockenem Wege⁴⁾. Von C. E. Acker. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1901. 1, 164.*)

Neue Form des Voltameters. Von Konrad Norden. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1901. 1, 181.*)

Die umkehrbare Kupferoxydplatte. Von Woolsey Johnson. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 187.*)

Thermodynamischer Beitrag zur Theorie des Edison-Accumulators. Von E. F. Roeber. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 195.*)

Elektrolyse mit Wechselstrom. Von Jos. Richards. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 221.*)

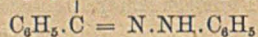
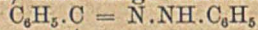
Das Atom in der Elektrochemie. Von A. Reuterdaahl. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 1, 229.*)

16. Photochemie. Photographie.

Neuere Untersuchungen über Phototropie.

Von Heinrich Biltz.

Verf. hatte gefunden, dass einige Derivate der Benzilosazone



deutlich phototrop sind, d. h. die Eigenschaft besitzen, sich im Lichte anders zu färben und im Dunkeln oder schneller bei Erwärmung auf 80° ihre alte Farbe wieder anzunehmen, so das Cuminil- β -osazon, die beiden Anisilosazone und die beiden Piperilosazone, während andere, wie die stereochemisch isomeren Benzilosazone und die beiden Salicilosazone und die beiden Vanillilosazone diese Eigenschaft nicht besitzen. Neuerdings hat Verf. in Gemeinschaft mit Otto Amme eine Reihe weiterer Osazone gewonnen und auf ihre Lichtempfindlichkeit geprüft. Dieselben enthalten sämtlich zwei Hydroxylgruppen, in jedem der zwei Benzolkerne eine, und zwar in para-Stellung zu den die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatomen und ausserdem in ortho-Stellung zu diesen Hydroxylgruppen je eine oder zwei Halogenatome oder eine Nitrogruppe. Es waren die zwei Tetrabromdioxybenzilosazone, die beiden Tetrajoddioxybenzilosazone, das Dibromdioxybenzilosazon und die Dinitedioxybenzilosazone. Alle diese Körper erweisen sich als völlig lichtbeständig. Dieses Ergebniss lässt darauf schliessen, dass der Gehalt eines Körpers an Hydroxyl ihn ungeeignet macht, die Eigenschaft der Phototropie zu zeigen. Auch die früher vom Verf. untersuchten lichtbeständigen Benzilosazonderivate enthalten Hydroxylgruppen, während die angeführten phototropen Benzilosazonderivate und das chemisch nahestehende, ebenfalls phototrope Benzaldehydphenylhydrazon frei von Hydroxyl sind. Auch die Marckwald'schen Beispiele für Phototropie: Chinochinolinchlorhydrat und β -Tetrachlor- α -ketonaphthalin haben kein Hydroxyl in der Molekel. (*Eder's Jahrb. Phot. 1902. 16, 3.*) *f*

Das System der „chemischen“ Entwickler.

Von R. Ed. Liesegang.

Verf. weist darauf hin, dass das von M. Andresen und Gebr. Lumière entwickelte System der chemischen Entwickler nicht ohne Weiteres von Bromsilber, für das es ursprünglich galt, auf Chlorsilber übertragen werden darf. Das letztere ist leichter reducierbar. Einige Körper, welche kein Entwicklungsvermögen für Bromsilber besitzen, sind Entwickler für Chlorsilber. Besonders interessant in dieser Be-

ziehung ist die Entwicklung von Chlorsilber- und Chlorbromsilbergelatine (ohne Silbernitratüberschuss) mit einer alkalischen Lösung von Gallussäure. Nach einer alten Ueberlieferung ist Gallussäure kein Entwickler für Bromsilbergelatine. Gelegentlich einer neueren Untersuchung fand aber Verf., dass eine Mischung von Gallussäurelösung mit Soda die reinste Bromsilbergelatine zu entwickeln vermag. Der Process erfordert allerdings etwa 1 Std., und die Bilder bleiben flau, so dass das Verfahren keinen praktischen Werth besitzt. (*Phot. Times Bull. 1902. 34, 417.*) *f*

Ueber die

Veränderlichkeit der mit Tonfixirbad behandelten Papierpositive.

Von Gebr. Lumière und Seyewetz.

Die Verf. haben eingehende Untersuchungen angestellt, um die Ursache der Vergänglichkeit der mit dem combinirten Tonfixirbade behandelten Abdrücke auf Chlorsilber-Emulsionspapier zu ermitteln. Sie gelangten dabei zu folgenden Schlüssen: 1. Die Hauptursache der Vergänglichkeit dieser Copien bildet das Vorhandensein von unvollkommen ausgewaschenem Natriumthiosulfat, aber die Bilder verändern sich nur in Gegenwart von Feuchtigkeit; 2. die Veränderung findet statt bei mit Gold getonten Bildern, welche Natriumthiosulfat enthalten, selbst wenn die Tönung in einem neutralen Bade stattgefunden hat, wie es bei Verwendung von getrenntem Ton- und Fixirbade der Fall ist; 3. die Abwesenheit jeder Spur von Natriumthiosulfat in den Abdrücken verbürgt die Haltbarkeit derselben in feuchter Luft, selbst wenn das Bild kein Gold enthält, sondern entweder nur aus Schwefelsilber, aus Silber allein oder aus Silber und Blei besteht. Die gelbe Farbe der verbliebenen Bilder scheint mithin nicht von der Gegenwart von Schwefelblei herzuführen, sondern wird wahrscheinlich durch sehr fein vertheilten Schwefel verursacht, der durch die langsame Zersetzung des Natriumthiosulfates erzeugt wird. Die Vorwürfe, die man so oft gegen das Tonfixirbad erhebt, scheinen mithin nicht begründet zu sein, denn die Untersuchungen der Verf. haben gezeigt, dass die in getrennten Bädern getonten und fixirten Copien ebenso leicht verbleichen, wie die mit Tonfixirbad behandelten Bilder, wenn sie ungenügend gewaschen und dann in feuchter Luft aufbewahrt werden. Das sicherste Mittel, der Vergänglichkeit der photographischen Copien vorzubeugen, besteht demnach in der vollständigen Beseitigung der letzten Spuren von Natriumthiosulfat. (*Bull. Soc. Franç. de Phot. 1902. 2. Sér. 18, 409.*) *f*

Ueber die Tonfixirung von Bildern auf Silberchlorcitratpapier.

Von Ad. Jouve.

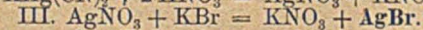
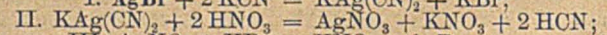
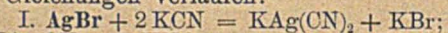
In Folge einer Mittheilung von Seyewetz und Lumière⁵⁾ veröffentlicht Verf. einige Beobachtungen. Die Einführung von Bleisalzen in die Tonfixirbäder hatte schon vor einigen Jahren den Verf. dazu geführt, nach einem Tonbade zu suchen, welches vollkommen frei von Goldsalzen war. Verf. hat die Vorschrift zu einem solchen Bade 1898 mitgeteilt⁶⁾. In dem erwähnten Tonbadgemische ist das Tonsalz das Doppelhyposulfit vom Natrium und Blei, welches man wie bei jedem Tonfixirbade in schwach saurer Lösung anwenden muss. Verf. hat hierfür Borsäure genommen, welche die Hyposulfite nicht zersetzt. Diese Bleibäder halten sich so zu sagen auf unbegrenzte Zeit. Die auf diese Weise getonten Bilder verändern sich nicht, und man erhält stets gleiche, wenn nicht bessere Bilder als jene, die man mit ähnlichen goldhaltigen Bädern erhält. (*Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 862.*) *g*

Technische Bestimmung

von Bromsilber in photographischen Gelatine-Trockenplatten.

Von V. Bellach.

Eine einfache, hinreichend bewährte Methode der Bestimmung des Bromsilbergehaltes einer Trockenplatte ist die folgende: Die zu untersuchende Schicht wird in einer Porzellanschale mit einer Cyankaliumlösung (1:20) bei gewöhnlicher Temperatur etwa 15 Min. behandelt, bis die letzten Spuren von Bromsilber in Lösung gegangen sind. Man giesst die Lösung in ein Becherglas, spült die Schale gut mit destillirtem Wasser nach, erwärmt die Gesamtlösung und versetzt mit concentrirter Salpetersäure, wobei Cyanwasserstoff entweicht und Bromsilber ausfällt, welches sich sofort zu dichten Massen zusammenballt, die sich sehr leicht decantiren lassen. Die Filtration erfolgt auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Doppelfilter, worauf man mehrmals mit heissem Wasser auswäscht, bei 110–120° trocknet und dann wägt. Ein Versuch zeigte folgende Zahlen: I. Abgewogenes Bromsilber 0,31 g; II. dasselbe gelöst und gefällt 0,32 g. Der chemische Vorgang wird nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Sind Einrichtungen für Elektrolyse vorhanden, so ist es natürlich einfacher, die Bromsilber-Cyankaliumlösung in bekannter Weise zu elektrolysiren. Die Stromverhältnisse gestalten sich dann, wie folgt: Spannung: 3,7–4,1 V.; Stromdichte: 0,2–0,5 A. auf 100 qcm. Das ausgeschiedene Silber wird gewogen und auf Bromsilber umgerechnet. (*Allg. Phot.-Ztg. 1902. 9, 165.*) *f*

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 241.

⁶⁾ Assoc. des amat. phot. 1898, October.