

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. Januar. 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 3.)

No. 1. Jahrgang XXVII.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

## „Chemisches Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung.“

Das „Chemische Repertorium“, welches den Lesern der „Chemiker-Zeitung“ zugleich mit dieser als Supplement geliefert wird, hat den Zweck, von allen Neuerungen auf dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie in rascher Folge Kunde zu bringen. Dies wird erreicht, indem über sämtliche irgend welchen Wert besitzenden, in den

Fachblättern von Deutschland, Belgien, Böhmen, Dänemark, England, Frankreich, Holland, Italien, Norwegen, Österreich-Ungarn, Polen, Rumänien, Rußland, Schweden, Schweiz, Spanien, ferner von Amerika und den übrigen Erdteilen

erscheinenden Abhandlungen chemischen und verwandten Inhaltes in dem „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ referiert wird.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ legt das Hauptgewicht auf schnelle Berichterstattung, auf Vollständigkeit in Rücksicht auf die erschienene Literatur und auf sorgfältige, durchaus sachgemäße und kritische Bearbeitung der Referate. Diese erfolgt ausschließlich durch namhafte Fachmänner.

Besonders hervorgehoben sei, daß im „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ bei allen Referaten über Fortschritte der technischen Chemie nicht nur dem wissenschaftlichen Charakter des betreffenden Gegenstandes Rechnung getragen, sondern auch das rein Technische der Arbeitsmethoden, der Apparate u. s. w., wenn irgend möglich durch Abbildungen veranschaulicht, ausgiebig berücksichtigt wird.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ dient somit auch den Bedürfnissen aller technischen Chemiker in hervorragendem Maße.

Der alle Zweige der Chemie, sowie die verwandten Gebiete anderer Wissenschaften umfassende Stoff ist in rationellster Weise eingeteilt in die 17 Rubriken:

1. Allgemeine und physikalische Chemie.
2. Anorganische Chemie.
3. Organische Chemie.
4. Analytische Chemie.
5. Nahrungsmittelchemie.
6. Agrikulturchemie.
7. Pharmazie. Pharmakognosie.
8. Physiologische, medizinische Chemie.
9. Hygiene. Bakteriologie.
10. Mikrochemie. Mikroskopie.
11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.
12. Technologie.
13. Farben- und Färberei-Technik.
14. Berg- und Hüttenwesen.
15. Elektrochemie. Elektrotechnik.
16. Photochemie. Photographie.
17. Gewerbliche Mitteilungen.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ hat einen durchaus selbständigen Charakter. Es erscheint mit besonderer Paginierung und hat halbjährliche Inhaltsverzeichnisse (Autoren- und Sachregister), so daß der Leser sich nicht nur schnell über die neuste chemische Literatur aller Kulturstaaen orientieren, sondern auch jederzeit einen Rückblick auf frühere Publikationen gewinnen kann. Es dient somit als notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ ist also nach Einrichtung und Inhalt ein durchaus zuverlässiger Führer durch das Gesamtgebiet der Chemie in allen ihren Zweigen und in allen Ländern.

Vom „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ bilden hiernach die einzelnen Jahrgänge ein für den Chemiker unentbehrliches Nachschlagebuch über die Forschungsergebnisse des In- und Auslandes, das an Übersichtlichkeit und Vollständigkeit den weitgehendsten Anforderungen entspricht.

Das Einbinden der einzelnen Semester-Bände der „Chemiker-Zeitung“ geschieht am zweckmäßigsten und vorteilhaftesten derart, daß beide Teile: „Chemiker-Zeitung“ und „Chemisches Repertorium“ gesondert, d. h. getrennt voneinander gebunden werden.

### I. Allgemeine und physikalische Chemie.

#### Über die Grenzen der Verbrennbarkeit.

Von L. Pellet und P. Jomini.

Nach den von den Verf. angestellten Versuchen läßt sich annehmen, daß beim Verbrennen eines beliebigen Körpers in einem bestimmten Volumen Luft das Erlöschen der Flamme, d. h. die Grenze der Verbrennbarkeit, eine Funktion ist von a) der Natur des Körpers; b) der Temperatur der Flamme; c) der Menge des in die Flamme während der Zeiteinheit eingeführten gasförmigen Brennstoffs (Verflüchtigung, Größe der Flamme); d) der Temperatur der umgebenden Luft. Die 3 ersten Faktoren unter a bis c hängen mit Notwendigkeit voneinander ab; tatsächlich steht die Menge des in die Flamme während der Zeiteinheit eingeführten gasförmigen Brennstoffs in direkter Beziehung mit der Temperatur der Flamme und der Natur des Körpers. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 1207.)

#### Über die Dissoziation der Elektrolyte.

Von C. Liebenow.

Die von Ostwald aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Formel für die elektrolytische Dissoziation versagt bei stark dissoziierten Salzen und Säuren. Verf. hat sie deshalb in die folgende allgemeinere umgeändert:

$\frac{x^2}{x-y} = A + B \cdot x^{2/3}$ , wo y die in 1 l Wasser gelösten Gramm-Molekeln, x die Anzahl positiver und die Anzahl negativer Ionen bedeutet, die sich von jenen abgespalten haben, A und B aber zwei Konstante sind. Verf. zeigt sodann, unter welchen Bedingungen B = 0 wird, wodurch die neue Gleichung in die Ostwaldsche übergeht. In einem Nachtrage geht Verf. auf die Arbeit Göbels<sup>1)</sup> „Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen“ ein und zeigt u. a., daß, wenn man die Gefrierpunktsniedrigung t in alter Weise aus der Gleichung  $t = c(1 + \alpha)y$  mit Hilfe der obigen Gleichung berechnet, man nicht sehr viel schlechtere Werte erhält, als sie Göbel bekommen hat. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 933.) d

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1902. 42, 59.

### Chemische Lichtwirkungen (V. Mitteilung).

Von Giacomo Ciamician und P. Silber.

Die Verf. haben die schon 1895 von J. Bertram und R. Kürsten gemachte Beobachtung, daß Zimtsäure am Lichte in ein bei 274° schmelzendes Polymeres, die Truxillsäure, übergeht, bestätigen können. In alkoholischer Lösung findet eine derartige Polymerisierung der Zimtsäure nicht statt, wohl aber in Paraldehyd; auch hier wurde  $\alpha$ -Truxillsäure nachgewiesen. — In einer Lösung von Stilben in Benzol, die dem Lichte ausgesetzt wurde, bildete sich ein bei 163° schmelzendes Polymeres des Stilbens, dem die doppelte Molekularformel  $2C_{14}H_{12} = C_{28}H_{24}$  zukommt. — Das Cumarin verwandelt sich in alkoholischer Lösung langsam und nur sehr unvollständig in ein bei 262° schmelzendes Polymeres, dem zweifellos die doppelte Formel  $C_{18}H_{12}O_4$  zukommt; es ist wahrscheinlich identisch mit dem Hydrodicumarin von Dyson<sup>2)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4128.)  $\beta$

### Untersuchungen über das Brechungsvermögen der Kohlenwasserstoffe mit heterocyclischer Kette.

Von G. Pellini und D. Loi.

Die Versuche wurden mit Acridin, Dihydroacridin,  $\alpha$ -Naphthochinolin, Tetrahydro- $\alpha$ -naphthochinolin,  $\beta$ -Naphthochinolin, Tetrahydro- $\beta$ -naphthochinolin in Benzollösung ausgeführt. Die für den Stickstoff angenommene Brechungskonstante war diejenige, welche aus Piperidin berechnet wird und dem Mittelwerte der Amine und besonders der tertiären Amine entspricht, auf die Linie  $\alpha$  des Wasserstoffspektrums bezogen.

$$\text{Formel: } \frac{n-1}{d} = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$$

Stickstoff: 5,16 2,71

Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Zahlen können folgende Schlüsse abgeleitet werden: Acridin zeigt eine sehr starke Erhöhung des Brechungsvermögens. Während jedoch die auch vom Chinolin gezeigte Erhöhung derjenigen der Naphthalingruppe gleich ist, ist die

<sup>2)</sup> Beilstein II, S. 2026.

molekulare Brechung für Acridin viel größer als für Anthracen. In der Tat ist für Naphthalin und Chinolin das nach den Regeln von Landolt und Brühl berechnete molekulare Brechungsvermögen für die Formel  $n^2$  durch 4,5 und für die Formel  $n^2$  durch 2 ausgedrückt; für Acridin im Verhältnis zu Anthracen hat aber solche Erhöhung, nach den Formeln  $n$  und  $n^2$ , die Werte 15,61 bzw. 7,49. Die Hydrogenisierung des Acridins läßt eine solche Erhöhung vollkommen verschwinden, wie es auch erfolgt bei der Verwandlung des Anthracens in Dihydroanthracen. Da in den Naphthochinolininen das Stickstoffatom in gleicher Weise mit den Kohlenstoffatomen verbunden ist, so wäre von denselben ein gleiches optisches Verhalten zu erwarten; die Versuche zeigten aber im Gegenteil ein ungleiches Brechungsvermögen in ihnen. Tetrahydrochinoline zeigten, wie es vorauszusehen war, ein gleichmäßiges Verhalten. Es scheint außerdem, daß das Stickstoffatom, während es in anderen heterocyclischen Kernen eine Verminderung hervorbringt, in den untersuchten Kernen eine Erhöhung des Brechungsvermögens verursacht. Die gefundenen Werte sind auch ein Beweis gegen die Hypothese der cyclischen Valenzen. (*Gazz. chim. ital.* 1902. 32, 2. Vol., 197.)  $\zeta$

Einige Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen Metallen und Nichtmetallen. Von Geoffrey Martin. (*Chem. News* 1902. 86, 295.)

Über die Löslichkeit des Paraformaldehyds in Natriumsulfatlösungen. Von A. und L. Lumière und Seyewetz. (*Bull. Soc. Chim.* 1902. 3. Sér. 27, 1212.)

Pyknometer. Von R. Leimbach. (*Journ. prakt. Chem.* 1902. 66, 475.)

## 2. Anorganische Chemie.

Über das Phosphorsuboxyd und die angebliche Löslichkeit des roten Phosphors in wässrig-alkoholischem Alkali.

(Dritte Abhandlung.)

Von A. Michaelis und K. v. Arend.

Die Ergebnisse der von den Verf. ausgeführten Untersuchung fassen letztere in folgende Sätze zusammen: 1. Roter Phosphor, sowohl der gewöhnliche krystallinische, als auch der durch Erhitzen von phosphoriger Säure mit Phosphortrichlorid erhaltene amorphe, ist in alkoholisch-wässrigem Alkali unlöslich. 2. Wird der rote Phosphor längere Zeit mit Wasser zerrieben, so wird ein sehr kleiner Teil desselben zu Suboxyd, ein anderer, ebenfalls kleiner Teil zu Säuren des Phosphors oxydiert. Bei Abwesenheit von Wasser geht ein Teil des Phosphors beim Zerreiben in gewöhnlichen Phosphor über, der sich in bekannter Weise in wässrig-alkoholischem Alkali löst. (*Lieb. Ann. Chem.* 1902. 325, 361.)  $\delta$

Über die Reduktion der Zirkonerde. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Edgar Wedekind.

Verf. hat die Einwirkung des Bors und Siliciums auf Zirkonerde studiert. Zunächst wurde ein inniges Gemisch von Zirkonerde mit einem geringen Überschusse von Bor im Kohleschiffchen in einem elektrischen Ofen erhitzt. Ob das hierbei entstehende Reaktionsprodukt ein kohlehaltiges Borid des Zirkoniums oder ein Zirkoniumborocarbide darstellt, konnte bisher noch nicht entschieden werden. Der neue Körper konnte aus geschmolzenem Kupfer — im elektrischen Ofen — in hübschen, schwärzlichen Kryställchen erhalten werden. — Viel leichter und eleganter als mit Bor verläuft die Reduktion der Zirkonerde mit krystallisiertem Silicium, namentlich wenn letzteres in entsprechendem Überschusse zur Anwendung kommt. Man erhält einen Regulus von metallischem Glanz, dessen Bruchflächen, besonders nach der Mitte zu, mit silberglänzenden Kryställchen erfüllt sind. Das Reaktionsprodukt, das frei von Graphit ist und durch Behandlung mit Kalilauge von ungebundenem Silicium befreit werden kann, ist jedenfalls ein neues, wohlcharakterisiertes Silicid, das Zirkoniumsilicid, mit dessen Untersuchung Verf. sich weiter beschäftigt. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 3929.)  $\beta$

Vergl. hierzu des Verf. neuere Mitteilungen in *Chem.-Ztg.* 1902. 26, 1179.

Über die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls.

Von Julius Meyer.

In der Literatur findet sich die Angabe (von Schützenberger und Riesler), daß ammoniakalisches Kupferoxydul beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt, als erforderlich ist, um in Kupferoxyd überzugehen. Schützenberger nimmt an, daß aus der nicht zur Oxydation des Kupferoxyduls verbrauchten Hälfte des absorbierten Sauerstoffs sich Wasserstoffsuperoxyd gebildet habe. Aus den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit folgt, daß eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd kaum anzunehmen ist, eher die Entstehung eines Superoxydes (Engler), das aber im Augenblicke seiner Bildung auch schon durch eine zweite Molekel Kupferoxydul (zerlegt) reduziert wird:  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O} = 4\text{CuO}$ . An Stelle der zweiten Molekel Oxydul kann auch eine Molekel Natriumsulfat treten:  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{CuO} + \text{SO}_3$ , obwohl auch der Mechanismus der Reaktion durch Auftreten eines Sulfiteperoxydes nach Jorissen erklärt werden könnte. Hingegen können schwache Reduktionsmittel, wie Arsenioxyd, nicht für das kräftig

reduzierende Kupferoxydul eintreten. — Da die Oxydation des sulfidfreien Kupferoxyduls demnach ganz einfach verläuft, kann man es auch zur Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff verwenden, anstatt der von Tiemann und Preusse u. a. empfohlenen Indigweißlösung, indem die oxydierte Lösung durch hydroschwefligsaures Natrium zurücktitriert wird. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 3952.)  $\beta$

## Kolloidales Silber. (II. Mitteilung.)

Von Franz Küspert.

Die vom Verf. vor kurzem<sup>3)</sup> beschriebenen, durch Reaktion von formalinhaltigem Wasserglas mit Silbernitrat erhaltenen kolloidalen Silberlösungen sind die wenigst beständigen und werden nur mit konzentrierten Silicatlösungen gewonnen. Bei Verwendung einer im Verhältnis 1:10 mit gewöhnlichem Wasser verdünnten, braunen Wasserglaslösung jedoch hindern die vorhandenen Verunreinigungen die Bildung klarer Lösungen von braunroter oder braungelber Farbe durchaus nicht. Dagegen ist zutretender Staub und insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser von entschiedenem Einfluß; man vermeidet am besten die Anwendung alter Glasgefäße. Die Geschwindigkeit der Reaktionen, die zur Bildung der kolloidalen Silberlösungen führen, hängt außer von der Konzentration des Reduktionsmittels (Formalin, verdünnt im Verhältnis 1:60) noch ab von der Einwirkung des Lichtes und von der Temperatur. Zwischen den bei 46° und bei 85° reduzierten Silberlösungen besteht insofern ein Unterschied, als die letzteren, honigbraun gefärbt, beim Verdünnen rein goldgelb werden, während die ersteren, deren Farbe schön rotbraun ist, ein rotstichiges Gelb liefern. — Weitere Versuche mit größeren Silbermengen haben immer rotbraune Lösungen ergeben, deren Beständigkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Sucht man jedoch durch freiwilliges Eindunsten dünnerer Lösungen zu größeren Konzentrationen zu gelangen, so tritt meist eine Zersetzung ein, derart, daß die Flüssigkeiten schwarz werden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4066.)  $\beta$

## Kolloidales Silber und Gold.

Von Franz Küspert.

Bei Fortsetzung seiner Versuche (vorstehend) zur Konzentrierung kolloidaler Silberlösungen erhielt Verf. beim Verdunsten einer aus 150 ccm Wasserglas (1:10), 6 ccm Formalin (1:60) und 6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat hergestellten Lösung eine dilut gefärbte, braunrote Gallerte, die sich ohne weiteres in Wasser mit der alten Farbe klar auflöste. Ein Teil der Lösung, auf dem Wasserbade eingedampft, gelatinierte ebenfalls, das Produkt war in Wasser nur teilweise löslich. Demnach war Gelbildung eingetreten. — Bei Versuchen zur Ermittlung der notwendigen Mindestmenge verdünnten Wasserglases ergab sich, daß 0,1 ccm verdünnten Silicates (1:10) in 50 ccm Lösung keine Schutzwirkung mehr ausübt, sondern das Silber als Spiegel erhalten wird. — Während die bisher beschriebenen Silberlösungen im verdünnten Zustande rein gelbe, bräunlichgelbe oder bräunlichgrüne Farbe hatten, war eine aus 0,5 ccm konzentriertem Wasserglas, 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat, 5 ccm Formalin ( $\frac{1}{60}$ ) und 1 l Wasser bestehende Lösung nach 20 Std. Stehens bei gewöhnlicher Temperatur intensiv carminrot geworden; in dünnen Schichten war die Färbung rosenrot. — Die Versuche zur Darstellung kolloidalen Goldes, empirisch mit wechselnden Mengen Goldchloridlösung angestellt, ergaben bei Anwendung von 50 ccm auf  $\frac{1}{10}$  verdünntem Wasserglas und 50 ccm auf  $\frac{1}{60}$  verdünntem Formalin im kochenden Wasserbade und Verwendung gewöhnlichen Wassers in Kürze rein hochrote, bräunlich-bordeauxfarbene, blaue und in einem Falle auch grünblaue Lösungen. Geringe Mengen Goldes verursachen eine zart rosenrote Färbung. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4070.)  $\beta$

Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens. Von A. Bach. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>4)</sup> berichtet worden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 3940.)

Beitrag zur Chemie der seltenen Erden aus der Yttriumgruppe. Von Dennis und Benton Dales. (*Monit. scient.* 1903. 4. Sér. 17, 1, 5.)

Über eine Klasse von Doppelsalzen. Von Daniel Strömholm. Verf. beschreibt Quecksilberhaloiddoppelsalze von ziemlich ungewöhnlichen Typen. (*Journ. prakt. Chem.* 1902. 66, 423, 517.)

## 3. Organische Chemie.

Über die vermeintliche Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters durch Herrn R. Schiff.

Von Paul Rabe.

Im Jahre 1898 hat R. Schiff<sup>5)</sup> mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Acetessigester unter verschiedenen Bedingungen drei wohlcharakterisierte Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten entstehen, die er als Ketoform (Schmp. 78°), Enolform (Schmp. 103—104°) und Keto-Enol-Mischform (Schmp. 95°) des Benzylidenanilin-Acetessigesters anspricht. Aus seinen Beobachtungen glaubt er folgern zu können, daß ihm die Scheidung der beiden desmotropisomeren

<sup>3)</sup> *D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 2815; *Chem.-Ztg. Repert.* 1902. 26, 278.

<sup>4)</sup> *Chem.-Ztg.* 1902. 26, 1157.

<sup>5)</sup> *D. chem. Ges. Ber.* 1898. 31, 205, 601.

Formen des Acetessigesters gelungen sei, und daß Acetessigester von verschiedener Herkunft ein verschiedenes Mengenverhältnis von Keto zu Enol besitze. Gegen die Richtigkeit der Schiffschen Schlußfolgerungen ist schon von Ostwald Einspruch erhoben worden. Verf. veröffentlicht jetzt seine vollkommen abweichenden Ergebnisse. Es ist ihm trotz vielen Bemühungen nicht möglich gewesen, sich von der Existenz der drei von Schiff beschriebenen Isomeren zu überzeugen. Bei der Darstellung nach ein und derselben Methode oder nach verschiedenen Methoden hat er Präparate erhalten, welche niemals bestimmte, sondern regellos wechselnde Schmelzpunkte besaßen. Auch die übrigen Angaben Schiffs über das Verhalten der drei Körper kann Verf. nicht bestätigen. Es zwingt demnach keine einzige Tatsache zur Annahme desmotropisomerer Benzylidenanilin-Acetessigesters. Noch weniger sind die auf dieser unsicheren Grundlage aufgebauten Schlußfolgerungen Schiffs bezüglich der Scheidung der beiden desmotropisomeren Formen des Acetessigesters aufrecht zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3947.)  $\beta$

### Das Anthesterin, ein neues Pflanzen-Cholesterin.

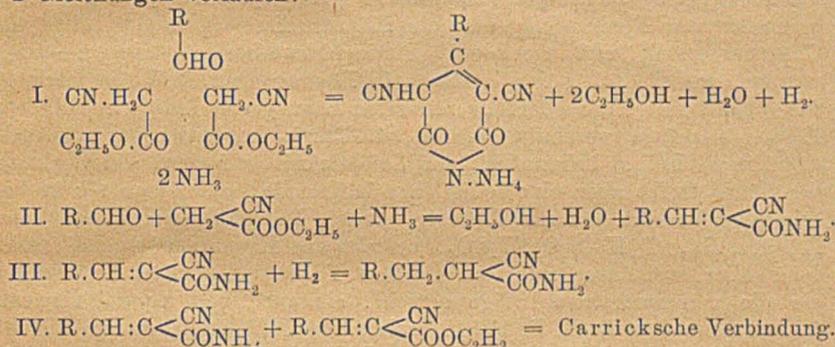
Von F. Klobb.

Verf. hat aus den Blütenbüscheln der römischen Kamille (*Anthemis nobilis*) einen Körper extrahieren können, welcher den Phytosterinen eingereiht werden muss. Man erhält ihn neben dem von Naudin beschriebenen Kohlenwasserstoff Anthemen  $C_{18}H_{36}$  vom Schmelzp.  $64^{\circ}$ , wenn man die Blüten 15–20 Tage in Petroläther bei  $35$ – $37^{\circ}$  mazeriert. Das rohe Anthesterin schmilzt bei  $180$ – $195^{\circ}$  und stellt ein weißes Pulver dar. Man gewinnt von ihm  $2,4$ – $2,7$  g aus 1 kg Blüten. Mit Benzoylchlorid bildet das Anthesterin ein in Äther unlösliches Benzoat, das durch überschüssigen absoluten Alkohol aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff in Lamellen ausgefällt wird, die dann bei  $284$ – $286^{\circ}$  schmelzen. Verseift man dieses Benzoat durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol und der doppelten theoretischen Menge Kali, so gelangt man zu dem freien Anthesterin, das aus siedendem Alkohol oder einem Gemische aus Benzol und Alkohol in Federbüscheln oder feinen Nadeln vom Schmelzp.  $221$ – $223^{\circ}$  kristallisiert. Die Zusammensetzung des Anthesterins entspricht der Formel  $C_{28}H_{48}O$  oder  $C_{29}H_{50}O$ . Es ist wie das Benzoat rechtsdrehend. Das Anthesterin zeigt einige empfindliche Farbreaktionen. Gegen Brom verhält sich dieses Phytosterin anders als das Cholesterin: es entsteht kein Additionsprodukt. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 1229.)  $\gamma$

### Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigsäureäther.

Von Icilio Guareschi.

Die Reaktion zwischen Aldehyd, Cyanessigsäureäther und Ammoniak dürfte nach den Ergebnissen des Verf. nach den folgenden 4 Gleichungen verlaufen:



Mit den Aldehyden der Fettreihe oder der aromatischen Reihe bildet sich diese letztere Verbindung nicht immer. Es handelt sich also um eine Methode sehr allgemeiner Art, die nicht nur zur Darstellung der Dicyandioxypyridine, sondern auch der monoalkylsubstituierten Cyanacetamide geeignet ist. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 205.)  $\delta$

### Neuere Versuche mit Camphocarbonsäure. (III. Mitteilung.)

Von J. W. Brühl.

In der vorliegenden Arbeit bespricht Verf. die Acylierung (Acetylierung, Valerylierung, Benzoylierung) der Camphocarbonsäureester und die Verseifung der erhaltenen Produkte. Die Ergebnisse seiner Untersuchung faßt er, wie folgt, zusammen: 1. Die im Schoße von Äther dargestellten Natriumsalze des camphocarbonsauren Methyls und Äthyls bilden in diesem Medium unlösliche weiße Niederschläge, die Natriumverbindung des Amylesters ist dagegen auffallenderweise in Äther, kalt und warm, vollkommen und leicht löslich. Der Methyl- und der Amylester bilden ferner mit Natrium unter Benzol oder Ligroin in der Kälte gelöste bleibende Natriumverbindungen, von denen diejenige des Methyls in beiden Medien beim Kochen gelatinisiert, während die des Amylesters gelöst bleibt. 2. Während, wie früher gezeigt wurde, die im Schoße schlecht dissoziierender Medien gebildeten Natriumverbindungen der Camphocarbonsäureester von Alkylhaloiden absolut nicht verändert werden, reagieren sie mit den Acylhaloiden mit der größten Leichtigkeit und momentan. 3. Es entstehen auf diesem Wege in allen Fällen die Acyl-

derivate der Enolform,  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C.CO}_2\text{R} \\ \text{C.O.Ac} \end{array}$ , keine Spur von solchen der

Ketoform. Acylierte Verbindungen,  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CO} \quad \text{CO}_2\text{R} \end{array}$ , scheinen also vor-

läufig nicht existenzfähig zu sein. 4. Die Acylierung eines Camphocarbonsäureesters nach der Pyridinmethode ist nicht gelungen. 5. Sämtliche acylierten Enolabkömmlinge aller Ester der Camphocarbonsäure sind sowohl durch Alkalien, als auch durch Mineralsäuren leicht verseifbar und in die Komponenten spaltbar. Sie unterscheiden sich hierin ganz wesentlich von den alkylierten Ketoderivaten, welche von wässrigen oder alkoholischen Alkalien erst unter Druck, bei höheren Temperaturen, von Mineralsäuren aber gar nicht verseift werden. Hierbei ist das eingeführte Alkyl nicht mehr von dem Camphorkern trennbar, während sich das Acyl glatt ablöst. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4030.)  $\beta$

### Neuere Versuche über Camphocarbonsäure. (IV. Mitteilung.)

Von J. W. Brühl.

Im Anschlusse an seine früheren Arbeiten hat Verf. weiter die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf (Methyl-, Amyl-) Ester der Camphocarbonsäure näher studiert und hierbei folgende Resultate erhalten: Während die Alkylhaloide mit den Natriumverbindungen der Ester der Camphocarbonsäure alkylierte Derivate der Ketoform und die Acylhaloide von Carbonsäuren acylierte Derivate der Enolform bilden, wirkt Benzolsulfochlorid weder in der einen, noch in der anderen Weise. Der Sulfonsäurerest tritt überhaupt nicht substituierend auf, sondern er verbindet sich mit dem Metall des Natriumcamphocarbonsäureesters zu dem Natriumsalz der Benzolsulfinsäure, während das Halogen des Sulfochlorids das Natrium ersetzt und die Chlorcamphocarbonsäureester bildet. Das Sulfochlorid wirkt also einfach chlorierend. 2. Aus camphocarbonsaurem Methyl wurden zwei isomere, und zwar sehr wahrscheinlich stereomere, kristallisierte Chlorcamphocarbonsäureester erhalten. Der entsprechende Amylester konnte nur in einer flüssigen Form isoliert werden. 3. Die Verseifung der chlorierten Camphocarbonsäureester ist durch Mineralsäuren ebenso wenig ausführbar wie die von alkylierten Camphocarbonsäureestern. Dagegen erfolgt die Verseifung mit alkalischen Mitteln ausnehmend leicht. Der Vorgang ist aber ein verwickelter und die Umsetzung eine tiefer eingreifende. Unter partieller Abspaltung des Halogens bildet sich ein Gemenge verschiedener Säuren, unter denen sich die leicht Kohlendioxyd verlierende  $\beta$ -Chlorcamphocarbonsäure befindet, deren Spaltungsprodukt, der  $\beta$ -Chlorcamphor, isoliert wurde, und ferner eine bei  $116$ – $117^{\circ}$  schmelzende, allem Anscheine nach isomere Chlorcamphocarbonsäure, welche kein Kohlendioxyd abgibt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4113.)  $\beta$

### Über Triphenylmethyl. Kondensation zum Hexaphenyläthan.

(VI. Mitteilung.)

Von M. Gomberg.

Vor kurzem erschienen interessante Mitteilungen von Ullmann und Borsum<sup>6)</sup> über das lange vergeblich gesuchte Hexaphenyläthan. Auch Verf. hat diesen Kohlenwasserstoff zuerst bei der Darstellung des Triphenylchlormethans (aus Kohlenstofftetrachlorid und Benzol) aufgefunden, seine Konstitution aber als Hexaphenyläthan konnte damals noch nicht festgestellt werden. Später hat Verf. kleine Mengen desselben Körpers beim Behandeln des Triphenylmethyls mit Essigsäure und salpetriger Säure erhalten. Eine Verfolgung dieser Reaktion führte den Verf. zum Studium der Einwirkung von Metallen (Silber, Zinn, Zink) auf Triphenylchlormethan in Eisessig als Lösungsmittel; diese bringt in der Kälte Triphenylmethyl hervor, in der Wärme entsteht aber dessen Kondensationsprodukt, das Hexaphenyläthan. Es schien nun wichtig, katalytische Mittel zu finden, um das Triphenylmethyl selbst zum Hexaphenyläthan zu kondensieren, und Verf. hat solche Agentien in den Chloräthern (am besten Monochlormethyläthyläther,  $\text{CH}_2\text{Cl.O.C}_2\text{H}_5$ ) gefunden. Die hiermit erreichte Ausbeute (10,5 g Hexaphenyläthan aus 20 g Triphenylchlormethan) kommt der theoretischen sehr nahe. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3914.)  $\beta$

### Über die Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide.

Von A. Junghahn und J. Bunimowicz.

Durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiobenzamid hat vor 4 Jahren Junghahn das Diphenyltetrazin erhalten. Auf dem gleichen Wege konnte man aus Phenyllessigsäurethiamid Dibenzylidihydrotetrazin herstellen. Die Verf. haben diese Reaktion auf andere Thiamide ausgedehnt und so einige bisher unbekannte Tetrazinderivate erhalten. So ergab  $\beta$ -Naphthoethiamid  $\beta$ -Dinaphthylidihydrotetrazin, welches mit Salpetersäure einen violettroten Körper, das  $\beta$ -Dinaphthyltetrazin lieferte; *m*-Amidothiobenzamid einen in schönen, hellgelben Nadeln vom Schmp.  $239$ – $240^{\circ}$  kristallisierenden Körper der Formel  $C_{14}H_{12}N_4S$ , wahrscheinlich  $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N.N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$ , daneben gelbes Di-*m*-amidodiphenylidihydrotetrazin, Schmp.  $179$ – $190^{\circ}$ , das durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs oder durch Oxydation mittels Salpetersäure in das rote Di-*m*-amidodiphenyltetrazin, Schmp.  $266$

<sup>6)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2877; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 278.

bis 267°, übergeht; endlich *p*-Amidophenyllessigsäurethiamid außer einem gelben schwefelhaltigen Nebenprodukt der Formel  $C_{16}H_{16}N_4S$  (Schmp. 148°) Di-*p*-amidodibenzylhydrotetrazin (weiße Nadeln vom Schmp. 212°), welches durch Oxydation mit Eisenchlorid Di-*p*-amidodibenzyltetrazin in glänzenden, roten Blättern vom Schmp. 166° lieferte. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3932.)  $\beta$

### Über die Einwirkung von Borchlorid auf Phenylhydrazin.

Von Richard Escales und Georg Kling.

Während Michaelis angibt, daß Borchlorid mit Phenylhydrazin nur ein Additionsprodukt,  $(C_6H_5.NH.NH_2)_3.BCl_3$ , bildet, welches er mit Oster näher beschrieben hat, kommen die Verf. auf Grund ihrer Versuche zu dem Schlusse, daß das Borchlorid auf Phenylhydrazin (in ätherischer Lösung) substituierend einwirkt; der sofort entstehende Niederschlag ist nicht das von Michaelis und Oster angenommene Additionsprodukt, vielmehr ist der im Äther sich ausscheidende Körper das als Nebenprodukt gebildete salzsaure Phenylhydrazin, das sich als vollständig borfrei erwies; das entstandene Substitutionsprodukt bleibt im Äther gelöst und wird nach dessen Verdunsten als sirupöse Masse erhalten. — Die Verf. wollen den Verlauf des Substitutionsvorganges näher untersuchen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4178.)  $\beta$

### Über die Azoxybenzaldehyde.

Von F. J. Alway.

In einer früheren Arbeit<sup>7)</sup> hat Verf. gezeigt, daß eine von Gattermann<sup>8)</sup> erhaltene, nicht identifizierte Verbindung identisch ist mit jener von Kirpal als „*p*-Azoxybenzaldehyd“ beschriebenen, und daß sie im reinen Zustande bei 190° (unkorr.) schmilzt, wie von Gattermann gefunden worden ist, indem die von Kirpal angegebene Temperatur 194° der korrigierte Schmelzpunkt ist. Außerdem hatte Verf. in seiner Arbeit erwähnt, daß den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning ein Verfahren zur Darstellung des *p*-Azoxybenzaldehyds, *p*-Azoxybenzylidenanilins und der Homologen des letzteren aus dem entsprechenden *p*-Nitrobenzylamin, *p*-Nitrobenzyltoluidin etc. patentiert worden sei<sup>9)</sup>. Seitdem hat Verf. weiter gefunden, daß die nach diesem Patent erhaltenen Verbindungen identisch sind mit den schon beschriebenen, und daß sie sehr leicht gewonnen werden können durch die Reaktion zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid, Anilin oder seinen Homologen, Alkohol und Ätzalkali unter gewissen Bedingungen. Da *p*-Nitrobenzylchlorid leicht durch Nitrieren des Benzylchlorids dargestellt werden kann und billiger zu kaufen ist als *p*-Nitrobenzaldehyd, so ist die zuletzt beschriebene Methode für die Darstellung des *p*-Azoxybenzaldehyds und seiner Derivate vorzuziehen. Die bei 190° schmelzende Verbindung wandelt sich bei längerer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei hoher Temperatur in eine Verbindung um, welche alle gewöhnlichen charakteristischen Eigenschaften der Oxyazoverbindungen besitzt. Dies beweist, daß die bei 190° schmelzende Verbindung *p*-Azoxybenzaldehyd ist. *m*-Azoxybenzaldehyd erhält man bei der Einwirkung von Eisenchlorid oder von verdünnter Mineralsäure auf die elektrolytischen Reduktionsprodukte des *m*-Nitrobenzaldehyds. Auch entsteht er, wenn die durch Einwirkung von Zinkstaub oder amalgamiertem Aluminium auf *m*-Nitrobenzaldehyd gewonnene Substanz der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, besonders in alkalischer Lösung. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 475.)  $\gamma$

### Über die Reaktion zwischen Aminen und salpetriger Säure.

Von Hans Euler.

Vorliegende Arbeit behandelt die Zersetzung von Diazoniumsalzen. Die Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze gibt sowohl die volumetrische, wie die titrimetrische Methode ausreichend genaue Resultate. 2. Die Geschwindigkeit der Phenolspaltung ist vom Druck, von der Konzentration der Wasserstoff-Ionen und zugesetztem Neutralsalze und von der Natur des Anions unabhängig. 3. In wässriger alkoholischer Lösung verändern schon geringe Mengen von freier Säure Art und Geschwindigkeit der Zersetzung. 4. Bei der Phenolspaltung zersetzt sich vermutlich das Diazoniumsalz selbst, keine Diazoverbindung. 5. Es wurde der Temperaturkoeffizient der Phenolspaltung bestimmt. 6. Von den Substituenten im Benzolkerne:  $CH_3$ ,  $COOH$ ,  $OCH_3$ ,  $Cl$  und  $Br$ , verringern sämtliche, mit Ausnahme von  $CH_3$  in ortho- und meta-Stellung, stets die Geschwindigkeit der Phenolspaltung. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 292.)  $\delta$

### Über Diazoverbindungen.

Von A. Hantzsch.

#### 1. Über Beziehungen zwischen Nitroso- und Diazoverbindungen und über Diazoäther.

Von A. Hantzsch und E. Wechsler.

Nach den näher beschriebenen Versuchen ist kein Grund vorhanden, an der allgemein üblichen Auffassung der Nitrososäureanilide zu zweifeln; sie sind also echte Nitrosoverbindungen  $Ar.NAc.NO$  und zeigen nur,

ähnlich ihren Muttersubstanzen (den primären Nitrosaminen  $Ar.NH.NO$ ), deshalb häufig ein diazoähnliches Verhalten, weil sie gleich diesen leicht in Diazoverbindungen übergehen. Als Versuchsobjekte dienten außer den bekannten Repräsentanten, dem Nitrosoacetanilid und Nitrosobenzanilid, auch verschiedene neu dargestellte Verbindungen: Nitroso-*p*-bromacetanilid, Nitrosotribromacetanilid, sowie der ebenfalls noch nicht bekannte Nitrosodiphenylarnstoff. Alle verhalten sich sehr ähnlich. Während die Beziehungen der Nitrososäureanilide zu den Säureaniliden natürlich sehr einfach sind, ist die Entstehung der Nitrososäureanilide aus Syn- und Antidiazotaten durch Säurechloride in alkalischer Lösung ein etwas komplizierterer und auch jetzt noch mehrdeutiger Prozeß. Nitrososäureanilide liefern durch Alkalien primär stets Syndiazotate. Die Diazoester sind als Antidiazoverbindungen  $\begin{matrix} Ar.N \\ || \\ N.OCH_3 \end{matrix}$  aufzufassen. Die Diazoäther verseifen nicht nach Bambergers Angabe zu Syndiazotaten, sondern zu Antidiazotaten. Die „diazoähnlichen“ Reaktionen der Nitrososäureanilide sind nur darum diazoähnlich, weil durch sie entsprechend der Umsetzung mit Alkalien zuerst Syndiazotkörper und dann deren Zersetzungsprodukte entstehen. Schließlich wurden Versuche über Oxybenzylphenylnitrosamine unternommen, die sich ganz anders als Nitrososäureanilide verhalten.

#### 2. Zur Konstitution der Diazotate und Diazohydrate.

Von A. Hantzsch.

Zur Bekräftigung seiner Auffassung gegenüber derjenigen Bambergers über die Konstitution der Diazotate führt Verf. eine große Zahl verschiedenartigster Tatsachen an. Er beharrt auf seiner Ansicht, daß die übliche Formel der normalen Diazotate mit demjenigen Grade von Sicherheit bewiesen ist, wie wir Konstitutionsformeln überhaupt beweisen können. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 226, 250.)  $\delta$

#### Die Salze des Indigos.

Von A. Binz und A. Kufferath.

Die Verf. fanden vor einiger Zeit, daß Indigo sich mit Leichtigkeit schon in der Kälte löst, wenn man ihn in Eisessig, Benzol und Chloroform suspendiert und Salzsäuregas einleitet, und in der Folge wurde ein technisches Verfahren<sup>10)</sup> bekannt, aus dem sich auf die Existenz eines Indigosulfates schließen läßt, das allerdings unbeständig und einsteilen nicht isolierbar ist. Indessen ist es den Verf. gelungen, andere Salze des Indigos in haltbarer kristallinischer Form zu gewinnen. 1. Indigochlorhydrat,  $C_{16}H_{10}N_2O_2.HCl$ , wird dargestellt durch 2-stünd. Behandeln von 1 g Indigo in 400 ccm Eisessig mit einem Strome von Salzsäuregas ohne Erwärmen. 2. Indigobromhydrat,  $C_{16}H_{10}N_2O_2.HBr$ , wurde in der analogen Art wie das Chlorhydrat gewonnen und mit Äther aus Eisessig ausgefällt. Ein Indigojodhydrat konnte nicht erhalten werden. 3. Indigochlorplatinat,  $(C_{16}H_{10}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$ , fiel als blauschwarzer Niederschlag aus, als 200 ccm Eisessig in der Kälte mit Chlorwasserstoff und trockener Platinchlorwasserstoffsäure gesättigt wurden, wobei 1,16 g der letzteren in Lösung ging, und die filtrierte Flüssigkeit mit einer ebenfalls filtrierten Lösung von Indigo in 200 ccm Eisessigsalzsäure vereinigt wurde. 4. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Indigo bekanntlich mit Leichtigkeit sulfuriert, die Wirkung der Säure bleibt aber eine lediglich salzbildende, wenn man sie in bestimmtem Verhältnisse mit Eisessig mischt. Das von den Verf. erhaltene Indigosulfat,  $C_{16}H_{10}N_2O_2.H_2SO_4$ , besteht aus Krystallnadeln, die sehr fein, aber wohl ausgebildet sind. Ihre Farbe ist blau, aber dunkler als die von amorphem Indigo sowohl, als auch von kristallisiertem. 5. Das nach dem D. R. P. 121450 erhaltliche Indigosulfat entspricht der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}N_2O_2.2H_2SO_4$ . (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 196.)  $\delta$

Über den Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe. (II. Mitteil.) Von L. Wacker. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3920.)

Über Naphthochinondiketohydrinden. Von Wilh. Stadler. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3957.)

Über Alkyldendesoxybenzoine. Von A. Klages und F. Tetzner. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3965.)

Die Synthese eines Pyrhyndinderivates aus einem semicyklischen 1,5-Diketon der Pentamethylenreihe. Von Hans Stobbe und Hans Volland. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3973.)

*Bz*-Tetrahydrochinolinderivate aus semicyklischen 1,5-Diketonen der Hexamethylenreihe. Von Hans Stobbe. Über die vorstehenden beiden Arbeiten ist bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung“<sup>11)</sup> Mitteilung gemacht worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3978.)

Über den Einfluß der Brückenbindungen auf die Asymmetrie. Von Zd. H. Skraup. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3981.)

Bemerkungen zur Stereochemie bicyklischer Systeme. Von P. Jacobson. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3984.)

Über Verbindungen von Triphenylcarbinol mit organischen Basen. Von A. E. Tschitschibabin. Auch hierüber ist schon in der „Chemiker-Zeitung“<sup>12)</sup> berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4007.)

<sup>7)</sup> Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 34.

<sup>8)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1896. 29, 3037.

<sup>9)</sup> D. R. P. 111384; Chem.-Ztg. 1900. 24, 504.

<sup>10)</sup> D. R. P. 121450 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik; Chem.-Ztg. 1901. 25, 547.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 942.

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 1224.

Über *d*-Glykosamin und Chitose. Von Carl Neuberg. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4009.)

Synthese mit Diazobenzolimid (II. Mitteilung). Von Otto Dimroth. Hierüber ist auch bereits kurz berichtet worden<sup>13)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4041.)

Kondensationsprodukte aus  $\alpha$ -Pyridylmethylketon mit Benzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd. Von C. Engler und A. Engler. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4061.)

Über Bernsteinsäurephenyl- und -benzylester. — Über Arylester der Bernsteinsäure. — Über Phenyl- und Benzylester der Glutar-, Fumar-, Malein- und Phthalsäure. — Verseifungsgeschwindigkeiten von Arylestern und Benzylestern zweibasischer Säuren. Von C. A. Bischoff und A. von Hedenström. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4073, 4079, 4084, 4094.)

Über Phenylhydrazone von Oxyaldehyden. Von O. Anselmino. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4099.)

Über Selendilactylsäuren. Von Nils Coos. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4109.)

Zur Konstitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe. Von Giacomo Ponzio. Erwiderung an Herrn Scholl. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 478.)

Zur Richtigstellung. Von J. Kondakow. Prioritätsreklamation für die Entdeckung der Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 479.)

Über Diazoanhydride. Von Ludwig Wolff. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 129.)

Trennung von Amin- und Säurefunktion mittels Formaldehyds. Von Hugo Schiff. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 349.)

Über Verbindungen von Anilinsulfat mit Aldehyden. Von C. Speroni. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 354.)

Über die Beziehungen der Jodwasserstoffsäure und ihrer Salze zur Stärke und zu den Dextrinjodiden. Von F. E. Hale. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 438.)

Über die vom *p*-Dibrombenzol abgeleiteten Dibromdinitrobenzole. (Zweiter Teil.) Von C. Loring Jackson und D. F. Calhane. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 451.)

Camphorsäure. Camphan und Camphononsäure. (13. Mitteilung.) Von William A. Noyes und Robert C. Warren. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 480.)

Derivate von Phenyläthern. IV. Von A. N. Cook und G. G. Frary. (Amer. Chem. Journ. 1902. 28, 486.)

Über die Oxime des Chinolin- und Isochinolin-Bromacetophenons. Von H. Ihlder. (Arch. Pharm. 1902. 240, 691.)

Derivate der Phenolketone. Von P. Bartolotti und A. Linari. (Gazz. chim. ital. 1902. 32, 2. Vol., 271.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln.

Von A. G. Woodman.

2 g Substanz werden in ein Becherglas gebracht und mit 10 ccm starker Salzsäure übergossen. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser wird aufgeköcht, vorsichtig (bei bedecktem Glase) 1—2 g Natriumchlorat zugesetzt, das Chlor weggekocht, mit Wasser verdünnt, die Lösung in einen 250 ccm-Kolben gefüllt und nach dem Erkalten bis zur Marke verdünnt. 25 ccm hiervon (= 0,2 g Substanz) bringt man in einen Erlenmeyer, setzt 15 ccm Ammoniak (0,9) und etwas Lackmuspapier zu und neutralisiert mit starker Salpetersäure. Man bringt die Temperatur auf genau 65°, gibt 25—75 ccm Ammoniummolybdatlösung hinzu und schüttelt kräftig (mit der Hand). Der Niederschlag setzt sich sehr schnell ab. Er wird auf einem Filter abgesaugt und die Säure durch Auswaschen entfernt. Das Filtrat wird zur Kontrolle nochmals mit Molybdänlösung versetzt. Filter und Niederschlag kommen in denselben Erlenmeyer, aus dem man deshalb die anhaftenden Reste nicht genau zu entfernen braucht; auf den Niederschlag läßt man so lange von einer eingestellten Alkalilösung fließen, bis er fast gelöst ist, schüttelt, gibt 1 ccm Phenolphthaleinlösung zu und läßt weiter Alkali zufließen, bis die Farbe 1 Min. stehen bleibt. Die Endreaktion ist sehr scharf. Hat man übertitriert, so nimmt man den Überschuß mit Säure zurück. Die Anzahl der verbrauchten ccm, dividiert durch 2, gibt die Prozente der vorhandenen Phosphorsäure. Die Kalilauge stellt man sich her durch Verdünnen von 323,81 ccm  $\frac{1}{2}$ -Lauge auf 1 l; 1 ccm dieser Lauge ist = 1 mg  $P_2O_5$ . Eine Bestimmung läßt sich in 30 Min. machen. Die Methode soll bei Gehalten von 1—47 Proz. Resultate ergeben, welche genau mit der Gewichtsanalyse übereinstimmen. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 781.)

Eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums im Harn.

Von W. Autenrieth und R. Bernheim.

Das Bedürfnis nach einer einfachen, dabei hinreichend genauen klinischen Methode der Bestimmung der im menschlichen Harn vorkommenden Alkalimetalle, besonders des Kaliums, dürfte schon daraus hervorgehen, daß neue Verfahren, die freilich zum Teil nur Modifikationen

von bereits bekannten Methoden darstellen, seit Jahren in Vorschlag gebracht werden. — Genügt die alleinige Bestimmung des Kaliums im Harn, so empfehlen die Verf. das folgende Verfahren, das im wesentlichen auf der schon vor mehreren Jahren von De Koninck empfohlenen, äußerst empfindlichen Kaliumprobe mit einer Lösung von Natriumkobaltinitrit beruht. Dieses Reagens gibt noch mit den verdünntesten Lösungen<sup>14)</sup> von Kaliumsalzen einen gelben Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit, Kobaltgelb genannt, von der Zusammensetzung  $[Co(NO_2)_6(KNa)_3 + xH_2O]$ . Die Kalium- und Natriummengen dieses Niederschlages sind, wie K. Gilbert<sup>15)</sup> nachgewiesen hat, sehr wechselnd, vertreten sich aber immer äquivalent. Es unterscheidet sich also das Kobaltgelb von Fischer's Salz durch einen Gehalt an Natrium. Lithium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum werden durch De Koninck's Reagens nicht gefällt. Infolge der geringen Löslichkeit des Kobaltgelbes in Wasser und Lösungen der Alkalisalze kann man diese Reaktion zur quantitativen Abscheidung des Kaliums aus vielen Salzmischungen mit Vorteil benutzen, worauf K. Gilbert (l. c.) zuerst hingewiesen hat<sup>16)</sup>. — Die Verf. haben gefunden, daß jeder menschliche Harn, normaler wie pathologischer, mit De Koninck's Reagens einen Niederschlag von Kobaltgelb gibt. Für die quantitative Bestimmung des Kaliums im Harn versetzt man 50 ccm des filtrierten Harnes mit 6—10 ccm des nicht verdünnten Kobaltreagens<sup>17)</sup>, schüttelt gut durch, läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, absitzen, bringt das ausgeschiedene Kobaltgelb auf ein nicht zu kleines, aschenfreies Filter, spült es mit kaltem Wasser, das mit einigen Tropfen Kobaltreagens versetzt ist, aus und trocknet es bei 110—120°. Den trockenen Kobaltgelbniederschlag löst man möglichst vollständig vom Filter los, bringt ihn in eine Porzellanschale, verascht das Filter für sich im Platintiegel, zieht die Asche mit heißem Wasser aus und bringt den filtrierten Auszug zum Niederschlag; nun läßt man 10—15 ccm 25-proz. Salzsäure zutropfen und erhitzt die Schale auf dem Wasserbade zunächst nur gelinde; das Kobaltgelb geht hierbei mit tief blauer Farbe in Lösung, die man zur staubigen Trockene eindampft. Den Rückstand übergießt man erst mit etwas Wasser, dann mit 10—15 ccm einer schwefelsäurefreien, etwa 18-proz. Überchlorsäure, rührt gut durch und erhitzt auf dem Wasserbade so lange, bis reichlich weiße Nebel von Überchlorsäure auftreten, bzw. der Rückstand staubfrei geworden ist. Das trockene Gemenge der Perchlorate von K, Na und Co wird nach einer von Wense gegebenen Vorschrift mit etwa 10 ccm eines 96-proz. Alkohols, der 0,2 Proz. Überchlorsäure enthält, gut durchgerührt und das hierbei ungelöst bleibende Kaliumperchlorat ( $ClO_4K$ ) in einem gewogenen Goochtiiegel gesammelt, erst mit einigen ccm überchlorsäurehaltigem Alkohol, dann mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther so lange ausgewaschen, bis das Filtrat beim Eindunsten kaum einen Rückstand mehr hinterläßt. Der Goochtiiegel mit dem Kaliumperchlorat wird schließlich bei 120° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. — Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das trockene Kobaltgelb in einem Platintiegel gelinde glüht, wodurch es zersetzt wird; beim Auslaugen mit Wasser bleibt Kobaltoxyd ungelöst, während die Nitrite von Kalium und Natrium in Lösung gehen; die erhaltene Lösung wird dann mit konzentrierter Salzsäure und Überchlorsäure in der angegebenen Weise behandelt. — Will man das Kalium als Kaliumplatinchlorid zur Wägung bringen, so dampft man den wässrigen Auszug des Glührückstandes vom Kobaltgelb mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure zum Sirup ein und durchrührt diesen mit 20—30 ccm Alkohol, wobei das  $K_2PtCl_6$  ungelöst bleibt. Die Verf. haben nach dem beschriebenen Verfahren auch in einem stark eiweißhaltigen Harn das Kalium direkt bestimmen können. Während die Bestimmung der Alkalimetalle im Harn nach den bisher gebräuchlichen Methoden recht zeitraubend ist, so daß sie selbst mehrere Tage in Anspruch nehmen kann, kann die angegebene Kaliumbestimmung bequem in 3 Std. ausgeführt werden, wenn einmal das Kobaltgelb abfiltriert ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 37, 29.)

##### Bleibestimmung in Erzen.

Von Samuel S. Fowler.

Gelegentlich eines Vortrages über die Erzaufbereitung im Slocan-Distrikt (Brit.-Columbien) bespricht Verf. die Differenzen der trockenen und nassen Bleiprobe und gibt an, daß die trockene Probe bei Abgängen mit Bleigehalten unter 2 Proz. unbrauchbar sei. Er führt die Resultate einer vergleichenden Untersuchung der volumetrischen Bleibestimmungsmethoden von J. C. Bull (*s. nachstehend*) an, welcher die Ferrocyan- und die Molybdät-Titration für die schnellsten und genauesten Methoden hält. Bei Vorhandensein von Verunreinigungen gibt er der Ferrocyanmethode den Vorzug. Man titriert mit einer 1-proz. Ferrocyanalkalium-Lösung eine Bleilösung, deren Volumen 100 ccm beträgt, und welche 10 ccm 50-proz. Essigsäure enthält bei 60°. Die Korrektur für den Indikator beträgt 0,8 ccm. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 779.)

<sup>14)</sup> Vergl. Einar Bijlmann, Ztschr. analyt. Chem. 1900. 39, 284.

<sup>15)</sup> Inaugural-Dissertation Universität Tübingen 1898.

<sup>16)</sup> Vergl. auch F. H. van Leent, Ztschr. analyt. Chem. 1901. 40, 567.

<sup>17)</sup> Dasselbe wurde nach der von Erdmann in seiner „Anorganischen Chemie“ 1898, S. 630 gegebenen Vorschrift hergestellt.

**Bestimmung von Blei in Erzen.**

Von J. Bull.

Verf. hat die verschiedenen, zur Bestimmung des Bleies vorgeschlagenen gewichts- und maßanalytischen Verfahren einer Prüfung unterworfen und nachstehende Resultate erhalten: Die Bestimmung des Bleies auf trockenem Wege durch Wägung des Metalles gibt zum Teil viel zu niedrige, zum Teil, d. h. bei oxydischen Erzen, zu hohe Resultate. Nach der Bleisulfatmethode, bei welcher das Erz mit konzentrierter Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure aufgeschlossen, mit Schwefelsäure abgeraucht und nach Zusatz von 100 ccm Wasser 5 Minuten lang gekocht, alsdann filtriert und das Bleisulfat in Ammoniumacetatlösung gelöst, durch Ansäuern mit Schwefelsäure wieder gefällt und im Goochtiegel filtriert wird, sowie durch Abscheidung des Bleies aus der Lösung des Bleisulfates in Ammoniumacetat durch Kaliumdichromat in der Siedehitze werden übereinstimmende Zahlen erhalten, ebenso bei der elektrolytischen Bestimmung des Bleies als Superoxyd. Bei dieser Arbeitsweise dürfen Chloride nicht vorhanden sein; außerdem kann auch Mangan unter Umständen mit dem Blei zugleich abgeschieden werden. Unter den volumetrischen Methoden gibt das von Low modifizierte Permanganatverfahren, bei welchem das Blei aus dem mit Salmiaklösung behandelten Bleisulfat mittels Aluminium abgeschieden, mit Salpetersäure aufgenommen, als Oxalat gefällt und mit Permanganat titriert wird, keine brauchbaren Resultate. Dagegen wurde durch Fällen des in Ammoniumacetat gelösten Bleisulfates mit Kaliumdichromat und durch Titration des Kaliumdichromatüberschusses mit Ferroammoniumsulfat oder des durch die angesäuerte Dichromatlösung aus Jodkalium frei gemachten Jodes mit Thiosulfat gut stimmende Zahlen erhalten. Nach dem Verf. versagt jedoch auch dieses Verfahren bei Gegenwart verschiedener Verunreinigungen. Gute Resultate liefert bei Gegenwart nicht zu großer Mengen von Verunreinigungen die Methode von König, welche Verf. in der Weise vereinfacht hat, daß er das nach dem Abrauchen des aufgeschlossenen Erzes mit Schwefelsäure erhaltene Bleisulfat direkt nach 5 Minuten langem Kochen mit Wasser und Abfiltrieren der Flüssigkeit durch 20 Minuten lange Einwirkung einer 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung in das Carbonat überführt, dieses in titrierter Salpetersäure löst und den Säureüberschuß zurücktitriert. Nach der Ammoniummolybdat-Methode von Alexander, welche selbst durch beträchtliche Mengen von Verunreinigungen kaum beeinflusst wird, und welche darauf beruht, daß das Blei aus der mit Ammoniumacetat erhaltenen Bleisulfatlösung mit einer 0,9-proz., gegen Bleisulfat eingestellten Ammoniummolybdatlösung gefällt wird, wobei als Indikator, d. h. zum Tüpfeln, eine Tanninlösung (1:300) dient, werden sehr gute Resultate erhalten, nur muß der gewöhnlich 0,7—0,8 ccm betragende Molybdänüberschuß, welcher erforderlich ist, um die Endreaktion zu geben, für sich bestimmt und bei der Titration berücksichtigt werden. Zu den besten Methoden für die Bleibestimmung zählt Verf. das Ferrocyanalkalium-Verfahren, bei welchem das Bleisulfat mit 10 ccm einer gesättigten Ammoniumcarbonatlösung zum Kochen erhitzt und das gebildete Bleicarbonat unter Erhitzen in 5 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser gelöst wird. Die auf 100 ccm gebrachte Lösung titriert man bei 60° C. mit einer eingestellten 1-proz. Ferrocyanalkaliumlösung, wobei zum Tüpfeln eine neutrale Uranacetatlösung verwendet wird. Der zur Hervorrufung der Endreaktion erforderliche Überschuß an Ferrocyanalkalium (0,8 bis 1 ccm) muß in einem besonderen Versuche bestimmt und bei der Titration in Abzug gebracht werden. (*Ztschr. anal. Chem.* 1902. 41, 658.) *st*

**Über Manganbestimmung in Gesteinen.**

Von M. Dittrich.

Fällt man (nach dem Sodaaufschluß u. s. w.) in der üblichen Weise Eisen und Tonerde durch Ammoniak, so wird auch ein erheblicher Teil des Mangans von dem Niederschlage mitgerissen, ein anderer Teil geht in das Filtrat und muß später vom Kalk und von der Magnesia in recht mühsamer Weise getrennt werden. Diese Unannehmlichkeit, das Mangan an verschiedenen Stellen anzutreffen, läßt sich umgehen, wenn man das Mangan schon bei der Ammoniakfällung vollständig zur Abscheidung bringt. Dies läßt sich leicht erreichen durch Zusatz von einigen ccm reinen Wasserstoffsuperoxydes; dadurch fällt das gesamte Mangan als Superoxydhydrat, zugleich mit Eisen, Tonerde und Titansäure, aus, und das Filtrat ist vollkommen manganfrei. Auch bei der darauf folgenden Trennung von Eisen und Tonerde durch die Natronschmelze oder durch starke Kalilauge gibt man zu der Auflösung der Schmelze bezw. der alkalischen Flüssigkeit etwas Wasserstoffsuperoxyd; dadurch reduziert man eventuell gebildetes Manganat oder Permanganat zu Mangansuperoxydhydrat und bekommt beim Filtrieren alles Mangan auf das Filter. — Zur späteren Trennung des Mangans vom Eisen benutzt Verf. dann die Fällbarkeit des Mangans in saurer Lösung durch Persulfate. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4072.) *β*

**Die jodometrische Bestimmung von Kupfer als Cuproxanthogenat.**

Von E. Rupp und L. Krauss.

Da sich Kaliumxanthogenat in scharfer Weise jodometrisch bestimmen läßt, so ist die Möglichkeit gegeben, die Kupferbestimmung als Resttitrationmethode zu handhaben, indem die Kupferlösung in ein bekanntes Übermaß von Kaliumxanthogenat verbracht und auf ein ge-

wisses Volumen gebracht wird. In einem aliquoten Filtratteil wird sodann der Xanthogenatüberschuß mit Jod zurückgemessen. Wie die von den Verf. mitgeteilten Analysen zeigen, führt die Direkttitration der bicarbonatalkalischen Xanthogenatlösung rasch und sicher zu einer quantitativ-analytischen und leicht festzustellenden Reaktionsphase. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4157.) *β*

**Eine quantitative Methode zur Trennung des Leucins und Tyrosins.**

Von J. Habermann und R. Ehrenfeld.

Den Anlaß zur Aufsuchung einer zweckmäßigen Methode zur Trennung des Leucins und Tyrosins bot die Aufgabe, größere Mengen von Rohfraktionen dieser Körper weiter zu verarbeiten, welche durch die Hydrolyse von Casein mittels Salzsäure und Zinnchlorürs nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann erhalten worden waren. Nach der Abscheidung der Glutaminsäure in Form ihrer schön krystallisierenden salzsauren Verbindung wurde das Filtrat mittels aufgeschlämmten Kupferoxyds und Silberoxyds von der Salzsäure befreit und eingedampft. Die Rohfraktionen, welche sich nun in mehr oder weniger braun bis braunschwarz gefärbten Massen ausschieden, waren Leucin und Tyrosin miteinander vermengt. Diese wurden mit Eisessig in einem Kolben am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wodurch das Leucin äußerst leicht in Lösung ging und das Tyrosin am Boden des Gefäßes in Form einer weißen bis braunen pulverigen Masse zurückblieb, welche abfiltriert werden konnte. Falls die Leucin-Tyrosinmasse stark mit humosen Substanzen durchsetzt war und dadurch ihre Lösung beinahe schwarz gefärbt erschien, gestaltete sich das Abfiltrieren des Tyrosins ziemlich schwierig und konnte nur mit Hilfe der Luftpumpe durchgeführt werden. Der Filtrerrückstand wurde sodann nach den für das Tyrosin angegebenen Reinigungsmethoden weiter bearbeitet, während aus dem Filtrate der Eisessig zum größten Teile abdestilliert und der Rest schließlich auf dem Wasserbade verjagt werden konnte. Mit Rücksicht auf die weitere Reinigung des Leucins schien es geboten, das essigsäure Filtrat vor dem Abdestillieren bezw. dem Abdampfen durch einige Minuten mit etwas Tierkohle zu kochen und nochmals zu filtrieren. Der Abdampfrückstand wurde sodann mit siedend heißem Alkohol von 95 Proz. aufgenommen und wiederholt umkrystallisiert. Man erhält auf diesem Wege ein Leucin, welches die bekannten Reaktionen auf Tyrosin, namentlich die von Piria, auch nicht mehr spurenweise zeigt. Verf. hat diese Methode der Trennung des Leucins und Tyrosins auch auf ihre Anwendbarkeit zur quantitativen Trennung beider Körper geprüft und gefunden, daß die Anwendung des siedenden Eisessig-Alkoholgemisches zur Trennung des Leucins und Tyrosins eine Methode liefert, deren quantitative Verlässlichkeit einerseits außer Frage steht und die andererseits ihrer exakten und expeditiven Art halber beim präparativen Arbeiten mit günstigem Erfolge zu verwenden ist. Es ist zu erwarten, daß diese Trennungsmethode wichtige Dienste leisten wird bei der quantitativen Bestimmung der Mengen von Leucin und Tyrosin, welche durch die Hydrolyse von Proteinstoffen entstehen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 37, 18.) *ω*

**Kritische Studie über verschiedene Bestimmungsmethoden der reduzierenden Zucker.**

Von Ducháček.

Verf. hat verschiedene Methoden verglichen und gefunden, daß neben den Tiegel- und Zentrifugal-Methoden besonders die von dem Verf. modifizierte Chapellesche Methode zu empfehlen ist. (*Listy cukrovarnické* 1902. 21, 85.) *jc*

**Der Nachweis der Pentose im Harn.**

Von A. Heffter.

Verf. bespricht die Ausführung der bekannten Methoden von Tollens-Salkowski, von Reichel und die Bial'sche Modifikation des letzteren Verfahrens. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1902. 40, 615.) *s*

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Blei und anderen Schwermetallen im Wasser. Von G. Frerichs. (*Apoth.-Ztg.* 1902. 17, 884.)

Ein Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Grundwasserströme. Von Richter. (*Pharm. Ztg.* 1902. 47, 1020.)

**6. Agrikulturchemie.****Über Kalidüngung bei Gerste und Ersatz des Kalis durch Natron.**

Von P. Doll.

Über die kaliersetzende Wirkung des Natrons sind die Ansichten noch geteilt, so daß Verf. von neuem Versuche mit Gerste anstellte; in der Hauptsache sollte die Frage betreffs des Ersatzes von Kali durch Natron entschieden werden, wobei sich aber auch gleichzeitig die Untersuchung darauf erstreckte, in welcher Form die betreffenden Salze in der Gerste am besten zur Wirkung kommen, ob als Chlor- oder als Sulfatverbindungen. Die Versuche ergaben, daß die Chlorverbindungen des Kaliums und Natriums besser wirken als die entsprechenden Sulfatverbindungen; die bessere Wirkung des Chlorkaliums beruht auf der

größeren Diffundierbarkeit desselben, während das Chlornatrium besser wirkt infolge seiner Fähigkeit, das Bodenkali zu lösen und der Pflanze zugänglich zu machen. Die Natrongaben haben nur um ein geringes schlechter gewirkt als die entsprechenden Kaligaben; der Höchstsertrag wurde erzielt bei einer Mischung beider. Wenn die Aufspeicherung der anorganischen Salze in der Pflanzenasche auch keinen absoluten Maßstab für das wirkliche Bedürfnis der Pflanzen für die betreffenden Grundstoffe geben mag, so steht nach dem vorliegenden Analysenmaterial in diesem Falle wenigstens der größeren Anreicherung der Salze in der Pflanze regelmäßig eine größere Ernte zur Seite. Nach allem ist doch vielleicht in Erwägung zu ziehen, ob nicht bei einer Stickstoffdüngung bei Gerste dem Chilisalpeter vor dem Ammoniumsulfate der Vorzug zu geben ist, da man eventuell in diesem Falle eine Kalidüngung ersparen kann. (Landw. Versuchsstat. 1902. 57, 471.)

### Die Zuckerrübe in Egypten.

Von Tinardon.

Über Kosten und Erträge des Rübenbaues (landwirtschaftlich und fabrikativ) kann zur Zeit noch niemand ein bestimmtes Urteil gewinnen, so viel aber scheint festzustehen, daß die Rübe zur Ergänzung des Rohres angebaut und mit Erfolg verarbeitet werden kann; zu dessen Verdrängung ist sie nicht bestimmt. (Sucr. indigène 1902. 60, 793.)

### Über die Atmung der Zuckerrübenwurzel.

Von Strohmeyer.

Aus der sehr umfangreichen, mit ausführlichen Literaturangaben versehenen Abhandlung (77 Seiten, 4 Tafeln, 2 Figuren) können nur die Hauptergebnisse angeführt werden: Geprüft wurden zunächst die Werte der Atmung einzelner reifer Rüben — unversehrter und (den praktischen Verhältnissen entsprechend) auch geköpfter —, die im Dunkeln und bei Belichtung zutreffend sind. Da nachweislich kein anderes Gas ausgeschieden wird als Kohlensäure, so wurden deren Mengen gemessen, und es zeigte sich, daß für Rüben von 18,5 Proz. Trockensubstanz der durch normale Atmung binnen 24 Std. bedingte Zucker- verlust auf je 100 kg Rüben beträgt: bei 0° C. 2,3—5,2, bei 5° C. 10,4—18,7 und bei 10° C. 23,0—29,6 g Zucker, entsprechend 3,6 bis 7,9, 15,9—28,9 und 35,5—45,7 g Kohlensäure. Der gesamte Zuckerverlust ist aber stets bedeutend (bis zum Doppelten) größer als der durch die Atmung bedingte, indem Zucker auch in gewisse Nichtzuckerstoffe (Pentosen? Pentosane?) übergeführt wird, die ein Sinken der Saftreinheit hervorrufen. Direkte Zusammenhänge und Proportionalitäten bestehen weder zwischen den veratmeten und umgewandelten Zuckermengen, noch zwischen den Größen dieser Mengen und der des ursprünglich vorhandenen Zuckers, Gesamt-Nichtzuckers, Stickstoff- oder Eiweißgehaltes u. s. f.; dagegen wächst im allgemeinen der Zuckerverlust (der vermutlich damit beginnt, daß Rohrzucker durch Enzyme in reduzierende Zucker übergeführt wird) mit steigender Temperatur und ist bei treibenden Rüben viel (3—4 mal) höher als bei ruhenden, wahrscheinlich weil diese Erscheinung schon mit den Vorbereitungen der Rübe auf ihr zweites Wachstumsjahr zusammenhängt, für das der Zucker als hauptsächlich (umzuwandelndes) Reservematerial dient. Die Größe und Intensität der Atmung ist außer von der Temperatur auch in hohem Maße von der individuellen Veranlagung abhängig; bei unreifen Rüben ist sie stets dauernd größer (besonders bei höherer Temperatur) als bei reifen, ebenso (jedoch nur vorübergehend) bei verletzten. Oberhalb —1° können Rüben weder gefrieren noch erfrieren, und bei 0° halten sie sich, indem Atmung und daher auch Zuckerverlust auf ein Minimum sinken, wochenlang lebend, unzersetzt und gesund; übrigens brauchen auch wirklich gefrorene Rüben keineswegs erfroren zu sein und können, wenn die Kälte nicht zu groß war und das Auftauen allmählich geschieht, wieder ganz normale Beschaffenheit annehmen. Da gegen 0° die Atmung ihr Minimum erreicht, die Enzyme aber noch weiter tätig sind, so wird der reduzierende Zucker nicht wie sonst völlig veratmet, sondern in gewissem Maße angehäuft und wirkt, indem er die Gefriertemperatur des Saftes herabsetzt, als Kälte-Schutzmittel. Auf Störung des Verhältnisses zwischen Atmung und Enzymwirkung infolge Sinkens der Temperatur beruht vermutlich auch die Entstehung der Aufschußrüben; ferner dürfte die Empfindlichkeit des in der Rübe angehäuften Rohrzuckers und die Leichtigkeit seiner Umwandlung und Wanderung auch die Bedingung für die Möglichkeit der Mehrjährigkeit der Rübe und für ihr, auch im Winter fortdauerndes Vegetieren in warmen Räumen sein, da eben die Rübe eine eigentliche völlige Ruheperiode gar nicht besitzt. Besondere Versuche ergaben, daß die Rübe, je nach Individualität, Alter, Zusammensetzung und Temperatur (am besten bei 2—4° C.), sehr intensiver intramolekularer Atmung fähig ist, bei der, neben viel Kohlensäure, auch Alkohol entsteht. Für das Einmieten der Rübe ergibt sich als Regel, daß man sie unverletzt einlagern und womöglich eine Temperatur von 0° einhalten soll, indem man durch eine geringe Zufuhr kalter Luft die Atmung auf das Minimum herabsetzt und so jede innere Wärmeentwicklung vermeidet; vielleicht ist es auch vorteilhaft, die ausgeatmete Kohlensäure durch mäßige Ventilation zu entfernen. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1902.)

### Untersuchungen über die Verdaulichkeit einiger „Füllstoffe“ der Melasse-Mischfutterarten.

Von O. Kellner, J. Volhard, M. Just und Fr. Honcamp.

Unter den Stoffen, welche seit einiger Zeit bei der Herstellung der Melassemischfutterarten als Aufsaugungsmaterial für Melasse Verwendung finden, gibt es eine Anzahl Abfälle, bei denen es zweifelhaft ist, ob ihnen ein Nährwert zuzuerkennen ist, wie das Torfmehl, Reisspelzen, Kaffee- und Hirscheschalen, Erdnußhülsen, Sägemehl u. s. w. Nachdem über den negativen Wert des Torfmehles von den Verf. sowohl, als auch von Grandeau und Alekan unanfechtbare Zahlen beigebracht worden sind, stellten die Verf. Fütterungsversuche mit Schafen an und zwar mit Bassia- oder Mowramehl, mit Kaffeeschalen, Erdnußhülsen und Kakao- schalen, um den Wert dieser Füllstoffe zu ermitteln. Der Gehalt der betreffenden Substanzen im lufttrockenen Zustande an verdaulichen Bestandteilen ist nach diesen Versuchen folgender:

	Robprotein Proz.	Stickstoff- Extraktstoffe Proz.	Fett Proz.	Rohfaser Proz.	Organische Substanz Proz.
Bassia- oder Mowramehl	3,1	6,3	6,0	6,3	21,7
Kaffeeschalen	0,2	2,6	Spur	7,8	10,6
Erdnußhülsen	2,6	7,2	2,9	2,0	14,7
Kakaoschalen	0,7	22,1	6,9	2,8	32,5

Das Mowramehl hat kaum den Wert des geringwertigsten Strohes, und die Kaffeeschalen haben überhaupt keinen Nährwert, denn die geringe Menge verdaulicher Stoffe reicht nicht einmal aus, um den Aufwand der Tiere beim Kauen und bei der Verdauung zu bestreiten; ebenso wenig sind die Erdnußhülsen zu den Futtermitteln zu rechnen. Der Nährwert der Kakaoschalen liegt zwar etwas höher als derjenige der Erdnuß- hülsen, der Kaffeeschalen und des Mowramehles, geht aber kaum über den des Winterhalmstrohes hinaus. Die vorliegenden Versuche zeigen, welches wertlose Material in manchen Melassemischfuttermitteln anzutreffen ist. (Landw. Presse 1902. 39, 832.)

Über die Rübensamen-Ernte. Von Briem. (Centr. Zuckerind. 1902. 11, 242.)

Wachstum der Samenrübe 1902. Von Briem. (Blätt. Rübenbau 1902. 9, 361.)

Düngung mit Chilisalpeter für Rüben. (Blätt. Rübenbau 1902. 9, 368.)  
Einfluß des Blattes auf die Zuckerbildung. Von Plahn. (Blätt. Rübenbau 1902. 9, 371.)

Keimprüfungen des Rübensamens. Von Hoffmann. (Blätt. Rübenbau 1902. 9, 373.)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Über Vasolimente.

Von W. Hartmann.

Mit einer Mischung aus 50 T. Ol. vaselin. flav., 30 T. Olein und 10 T. Spirit. Dzondii läßt sich ein klares, äußerst haltbares 6—10-proz. Jodvasoliment, sowie ein 5-proz. Salicylvasoliment darstellen. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 1032.)

### Protylin.

Von C. Schaerges.

Das von einer Baseler Firma in den Verkehr gebrachte Protylin ist ein gelblichweißes, in Wasser unlösliches, fast geruch- und geschmack- loses Pulver. In Alkalien ist es löslich; in Salzsäure löst es sich beim Kochen unter Spaltung, die Lösung erscheint zuerst rötlich, später blau- violett. Das Filtrat enthält Phosphorsäure. Es widersteht der Pepsin-, jedoch nicht der tryptischen Verdauung. Klinische Parallelversuche mit Lecithin und Protein sollen zu gunsten des Protylins ausgefallen sein. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 1.)

### Zur Prüfung des Lecithols.

Von Aufrecht.

Lecithol nennt die Firma J. D. Riedel in Berlin ein aus frischem Hühnereigelb nach besonderem Verfahren dargestelltes Lecithin. Das Lecithol bildet eine wachsweiße, gelbliche, leicht ranzig werdende Masse von eigenartigem Geruche und mildem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit konzentrierter Schwefelsäure und 5 Tropfen einer 10-proz. Rohrzuckerlösung gibt es eine tiefdunkel- rote Färbung. Die Elementaranalyse ergab: C 68,72, H 9,66, N 4,02, S 0,28, O 9,97, P 3,77 Proz.; Asche 3,58 Proz. Es kommt also in seiner Zusammensetzung dem synthetisch reinen Lecithin sehr nahe. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 7.)

### Über neue Arzneimittel. (Dritte Abhandlung.)

Von Alfred Einhorn.

5. Über den *m*-Amido-*p*-oxybenzoesäuremethylester (Orthoform neu).

Von Alfred Einhorn und Eduard Ruppert.

Obleich sich der *m*-Amido-*p*-oxybenzoesäuremethylester beim Um- kristallisieren in der Regel in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 142° ab- scheidet, wurde er gelegentlich aus Chloroform in Krystallen vom Schmelzp. 110—111° erhalten. Orthoform neu scheidet sich nach den

Verf. aus wässriger, mit einigen Tropfen Äthylendiamin versetzter Lösung beim langsamen Verdunsten stets in glänzenden, quadratischen Blättchen vom Schmelzpt. 110—111° ab. Der *m*-Amido-*p*-oxybenzoesäuremethylester gibt mit konz. Salpetersäure eine intensive rote Lösung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet, und unterscheidet sich hierdurch vom Orthoform, dem *p*-Amido-*m*-oxybenzoesäureester, welcher mit der Säure eine dunkelgrüne Lösung liefert. Zur Charakterisierung des Orthoform neu haben die Verf. eine Reihe von Salzen und Doppelsalzen desselben dargestellt. Mehr Interesse boten jedoch die prächtig krystallisierenden Verbindungen, welche beide Orthoforme mit dem Antipyrin, Tolpyrin und Pyramidon bilden. Das Orthoform neu liefert in Pyridinlösung mit Säurechloriden am Stickstoff acylierte Verbindungen, von denen die Verf. den Acetyl- und den Phenylsulfon-*m*-amido-*p*-oxybenzoesäureester dargestellt haben; ferner ließen sie Kaliumcyanat und Sulfocyanat auf das salzsaure Salz einwirken und gelangten dabei zum *m*-Uramido-*p*-oxybenzoesäuremethylester und zum entsprechenden Sulfoharnstoff. Bei der Einwirkung von Chloressigester und Chlorkohlensäureäther resultiert der Orthoformneu-*n*-essigester und der *n*-Kohlensäureester. Bringt man Monochloressigsäure mit Orthoform neu zur Reaktion, so erhält man je nach den Bedingungen, unter welchen gearbeitet wird, ganz verschiedene Verbindungen. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 305.)  $\delta$

### Das fette Öl der Zitronenkerne und das Limonin.

Von W. Peters und G. Frerichs.

Zur Gewinnung des fetten Öles wurden die getrockneten und gemahlten Zitronenkerne mit Äther extrahiert, nach dessen Verdunstung ein hellgelbes, stark bitteres Öl hinterblieb. Dieser bittere Geschmack rührt von Limonin, dem Bitterstoff der Kerne her. Limoninfreies Öl erhält man durch Ausziehen der Kerne mit niedrig siedendem Petroläther. Das so gewonnene Öl ist hellgelb, von mildem Geschmack und dem spez. Gew. 0,9 bei 15°. Es besteht nach der Untersuchung der Verf. aus den Glycerinestern der Ölsäure, der Linolsäure, der Palmitin- und Stearinsäure, sowie der Linolen- und Isolinolensäure. Limonin  $C_{22}H_{36}O_7$  scheidet sich beim Stehenlassen des ätherischen Auszuges der Kerne in farblosen Krystallen aus. Es wurde dargestellt durch Ausziehen des mit Petroläther entölten Zitronenkernmehles mit heißem Alkohol. Aus dem Filtrate krystallisiert es beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisieren rein erhalten in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 275° schmelzen. Auch aus den Kernen von Apfelsinen und bitteren Orangen erhielten die Verf. Limonin. (Arch. Pharm. 1902. 240, 659.)  $\delta$

### Stammpflanze des weißen russischen Peches.

Von A. Tschirch.

Verf. konnte zweifellos feststellen, daß als Stammpflanze, welche das russische weiße Pech (Belji var) liefert, *Abies sibirica* zu gelten hat. (Arch. Pharm. 1902. 240, 708.)  $\delta$

Zur Kenntnis der Bestandteile abführender Drogen. Von O. A. Oesterle. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 600.)

Zur Geschichte der China cuprea. Von O. Hesse. (Arch. Pharm. 1902. 240, 652.)

Über Phenolgaze. Von L. Yvon. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 584.)

Zur Kenntnis der Cocablätter. Von O. Hesse. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 401.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Untersuchungen über die Rolle

### der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.

### III. Oxydationsfermente als peroxyderzeugende Körper.

Von R. Chodat und A. Bach.

In ihrer letzten Mitteilung<sup>18)</sup> haben die Verf. auf Grund einiger Versuche die Annahme gemacht, daß die Fähigkeit des Saftes verschiedener Pflanzen, Jod aus Jodkalium auszuschleiden, als Funktion der im Saft enthaltenen Oxydasen anzusehen sei. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen; es ist den Verf. gelungen, aus Pilzen (*Russula foetens*, *Lactarius vellereus*) eine Oxydase zu gewinnen, welche neben den bekannten Oxydasereaktionen (Bläuung der Guajak tinktur, Oxydation des Pyrogallols zu Galloporpurin, des Hydrochinons zu Chinhydron) auch die Eigenschaft zeigt, Jod aus Jodkalium zu entbinden. Es ist kaum zu bezweifeln, daß die Sauerstoffaktivierung, welche diesen Oxydationserscheinungen zu Grunde liegt, nur durch intermediäre Peroxydbildung bewerkstelligt werden kann. — Für die Peroxydfunktion der Oxydasen spricht weiter entschieden folgende Tatsache: Bekanntlich wird das Oxydationsvermögen des Hydroperoxydes durch gewisse Metallsalze, sowie durch eine als Peroxydase bezeichnete, im Pflanzen- und Tierreiche allgemein verbreitete Diastase erheblich gesteigert. Daß Metallsalze auch Oxydasen zu aktivieren im stande sind, ist bereits von verschiedenen Forschern dargetan worden. Die Verf. haben nunmehr gefunden, daß eine Peroxydase, welche sie aus Kürbisfrüchten dargestellt

haben, das Oxydationsvermögen der *Lactarius*-Oxydase in genau derselben Weise wie dasjenige des Hydroperoxydes erhöht. Dieser wichtige Befund vervollständigt die Analogie zwischen Oxydase und Hydroperoxydase und gestattet, das gleichzeitige Vorkommen von Oxydase und Peroxydase in lebenden Organismen ganz einfach zu erklären. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3943.)  $\beta$

### Über fermentative Fettspaltung.

Von W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg.

Gelegentlich pflanzenphysiologischer Untersuchungen haben Green und, unabhängig von ihm, Sigmund die Beobachtung gemacht, daß beim Zerreiben ölhaltiger Pflanzensamen mit Wasser allmählich saure Reaktion auftritt, welche sie auf die Bildung freier Fettsäuren zurückführten. Diese Forscher haben hieraus auf die Existenz eines fettspaltenden Fermentes in den Pflanzensamen geschlossen. Die Verf. haben nun eine große Anzahl Versuche (Spaltung von Ricinusöl, Olivenöl, Sesamöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Rüböl, Erdnußöl, Mandelöl, Tran, Palmöl, Kokosöl, Kakaobutter, Palmkernöl, Knochenfett und Talg mittels Ricinussamens) angestellt, um die Bedingungen festzustellen, die für obige Reaktion maßgebend sind; auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Jedenfalls lehren diese Versuche, daß das Ferment allein nicht imstande ist, die Spaltung der Fette vorzunehmen, es ist vielmehr hierzu noch die Gegenwart von Säure erforderlich. Hierauf gründen die Verf. folgende Hypothese: Im keimenden Samen bildet sich, wie man seit langer Zeit weiß, Säure in reichlicher Menge, und die Pflanze bewirkt erst dann durch gemeinsames Angreifen von Ferment und Säure die Spaltung der Fette, wenn sie der letzteren für den Embryo als Nährstoff bedarf. — Diese fermentative Fettspaltung hat aber auch wesentlich technisches Interesse, wie aus den Versuchen der Verf. hervorgeht. Die Methode ist sehr billig, indem als einziges Reagens, neben Wasser und etwas dünner Säure, die fast oder ganz wertlosen Preßkuchen der Ricinusölpresserei verwendet werden; weiter werden sehr reine Produkte (Fettsäuren) gewonnen. Das Verfahren ist zum Patente angemeldet. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3988.)  $\beta$

### Über die Wirkung von Emulsin und anderen Fermenten auf Säuren und Salze.

Von Max Slimmer.

Unlängst hat J. H. Kastle die Ansicht ausgesprochen, daß ionisierbare Substanzen nicht durch Fermente gespalten werden. Dem hält Verf. verschiedene Literaturangaben entgegen, nach denen Glykovanillinsäure, Glykosingasäure, Ruberythrinssäure und Glykotropäolin durch Fermente gespalten werden, und führt auch einige eigene Beobachtungen an. So wurden sowohl das Natriumsalz der Amygdalinsäure, wie auch die freie Säure durch Emulsin leicht in Glykose und Mandelsäure bzw. deren Natriumsalz gespalten. Durch einen Auszug von getrockneter Hefe wurde das Natriumsalz in Glykose und ein neues Glykosid, die Glykomandelsäure, gespalten. Das Natriumsalz der Glykovanillinsäure wurde durch Emulsin noch leichter gespalten als die freie Säure selbst. Endlich hat Verf. die Glykosalicylsäure dargestellt. Diese Verbindung, über welche er demnächst berichten zu können hofft, wird durch Emulsin ebenfalls langsam in Glykose und Salicylsäure gespalten. Durch diese Versuche ist erwiesen, daß doch ionisierbare Substanzen durch Fermente gespalten werden können. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4160.)  $\beta$

### Ueber Antifermente.

II: Zur Frage, weshalb die Wand von Magen und Darm während des Lebens durch die proteolytischen Fermente nicht angegriffen wird.

Von E. Weiland.

Im Anschluß an seine erste Mitteilung suchte Verf. die Frage zu beantworten, ob das Verhalten im Verdauungstraktus der höheren Tiere ein analoges sei, ob auch dort die Unangreifbarkeit der Organe durch die Wirkung gewisser Antifermente, Antipepsin und Antitrypsin, bedingt sei. Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß im Magen und ebenso im Darm der Schutz der angreifbaren Stoffe gegen die proteolytischen Fermente durch Antifermente bewirkt wird, welche in den Zellen enthalten sind und an diesen ziemlich fest haften, da bei mehrmaligem Zerreiben und Auspressen die späteren Extrakte mehr Antiferment liefern als das erste Extrakt. Verf. nimmt an, daß gegenüber den proteolytischen Fermenten wirkende Stoffe bei sämtlichen tierischen Organismen vorhanden sind, und führt auf sie den Schutz des eigenen Verdauungsapparates bzw. Gewebes gegen die in diesen zur Ausscheidung gelangenden Fermente zurück. Auch bei den fleischfressenden Pflanzen wird es berechtigt sein, ähnliche Einrichtungen anzunehmen, die vielleicht allen Organismen zukommen, welche proteolytische Fermente enthalten. Auch im Blute ist ein antiproteolytischer Stoff vorhanden, und damit ist nicht mehr zu bezweifeln, daß dieser auch im ganzen Körper verbreitet ist. Was die Frage anbetrifft, ob in dem sezernierten Magensaft neben dem Fermente auch das Antiferment ausgeschieden wird, so ist dies in Anbetracht der Aufgabe des Magensaftes nicht zu erwarten. Im Magenextrakt findet sich auch ein antitryptisch wirkender Stoff, ferner enthält es ein Ferment, welches trotz der Antifermente Fibrin allmählich bei alkalischer Reaktion zur Lösung zu bringen vermag. (Ztschr. Biol. 1902. 44, 45.)  $\omega$

<sup>18)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2466; Chem.-Ztg. 1902. 26, 608.

**Einfluß der alkoholischen Gärungsprodukte auf Hefe und Gärverlauf.**

Von Fritz Thibaut.

Es wurden zu den Versuchen die wilde Hefe *Saccharomyces Pastorianus* III und die Kulturhefe Froberg in stets gleichem Vegetationszustande und gleichmäßiger Aussaat verwendet. Als Nährlösung diente invertzuckerfreie Rohrzucker-Hefewasserlösung. Nach Abbrechen des Versuches wurde jedesmal durch Schütteln die Kohlensäure ausgetrieben, dann die Anzahl der Hefezellen und im klaren Filtrate Dextrose und Lävulose, Invertzucker, Rohrzucker, Alkohol, Gesamtsäure, flüchtige und fixe Säuren bestimmt. Ausscheidungsprodukte wurden gewonnen, indem derartigen Kulturen so lange frische Rohrzuckermengen zugeführt wurden, bis keine Gewichtsabnahme innerhalb 1—2 Tage mehr wahrzunehmen war. Die steril filtrierte Flüssigkeiten wurden dann den obigen Kulturen zugefügt und deren Einfluß gegenüber den Kontrollkulturen festgestellt. Aus den in einer Reihe von Tabellen niedergelegten Einzelresultaten ergibt sich folgendes: Das Inversionsvermögen beider Hefen wird durch Zusatz ihrer eigenen Gärungsprodukte sowohl bei Zimmer-, als auch bei Kellertemperatur bedeutend beeinträchtigt, bei Froberg mehr als bei *Pastorianus*. Ähnlich ist der Einfluß von Gärungsprodukten der anderen Art, doch wird Froberg durch die *Pastorianus*-Produkte weniger als durch die eigenen beeinflusst. Auch ist der Einfluß bis zu einer gewissen Menge Gärprodukte wenig oder gar nicht bemerkbar. Die Vermehrungsenergie wird durch die eigenen Produkte bei Kellertemperatur erheblich verringert, bei Zimmertemperatur hingegen innerhalb gewisser Grenzen (am besten 20 Proz. Produkte) erhöht. Das Vermehrungsvermögen wird bei beiden Temperaturen erhöht; nur bewirken bei Froberg 50 Proz. Gärprodukte bei Kellertemperatur eine Erniedrigung. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Zusatz der wechselseitigen Gärprodukte, und zwar wirken auf das Vermehrungsvermögen von Froberg die *Pastorianus*-Produkte entschieden in höherem Maße als die eigenen. Gärungsenergie und Gärvermögen werden durch die eigenen Produkte meist erheblich beeinträchtigt, durch die Froberg-Produkte (5 Proz.) erfährt *Pastorianus* bei Kellertemperatur eine außerordentliche Zunahme der Gärungsenergie, Froberg erleidet durch 5 Proz. *Pastorianus*-Produkte bei Kellertemperatur Einbuße der Gärungsenergie um mehr als 50 Proz., durch 20 und 50 Proz. eine Steigerung. Das Gärvermögen erleidet durch die wechselseitigen Produkte stets Einbuße, mit Ausnahme der Zimmergärungen von Froberg mit 5 und 20 Proz. *Pastorianus*-Produkten, welche Erhöhung bewirken. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 743, 793, 821.) *sp*

**Beiträge zur Kenntnis der Hemicellulosen.**

Von E. Schulze und N. Castoro.

Im Anschluß an die früheren Arbeiten untersuchten die Verf. eine dritte Lupinenart, *Lupinus hirsutus*, auf ihren Gehalt an Hemicellulosen und fanden, daß die Kotyledonen der Samen von *Lupinus hirsutus* ebenso wie diejenigen von *Lupinus luteus* und *Lup. angustifolius* in ihren verdickten Zellwandungen ein Galaktan und ein Pentosan enthalten; das letztere wurde in diesem Falle mit Sicherheit als ein Araban erkannt. Ob diese beiden, zu den Hemicellulosen zu rechnenden Substanzen, miteinander chemisch verbunden waren oder nicht, ist eine schwierig zu entscheidende Frage, über welche die Verf. keinen Aufschluß erlangen konnten. Gesezt den Fall, daß die Frage zu bejahen ist, so würde die Verbindung mit dem auch früher schon gebrauchten Namen Paragalaktaraban bezeichnet werden können. Weitere Untersuchungen ergaben, daß das Paragalaktaraban gegen stark verdünnte Mineralsäuren eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit besitzt. Die Versuche über sein Verhalten gegen diastatische Enzyme, Ptyalin, Pankreatin, gewöhnliche Diastase und Takadiastase zeigten, daß das Ptyalin und die Diastase am stärksten lösend wirkten (40,4 bzw. 38,1 Proz. gingen in Lösung), weit schwächer war die Wirkung beim Pankreatin, durch welches nur 15,3 Proz. des Rückstandes gelöst wurden. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 37, 40.) *w*

**Darst. farbloser Eiweißstoffe aus dunkel gefärbten Pflanzensäften.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. Rümpler.

Verf. beschreibt eingehend sein Verfahren, um die in der Zuckerrübe enthaltenen Eiweißstoffe in reiner Form darzustellen; es besteht im wesentlichen aus folgendem: 2 kg fein geriebener (geschliffener) Rübenbrei werden mit so viel gepulverten Ammoniumsulfates gründlich durchgeknetet, wie zur Sättigung des vorhandenen Wassers nötig ist, nämlich etwa 1200 g. Nachdem alles Salz sich gelöst hat, wird der Brei in einer kräftigen Presse abgepreßt und der Preßrückstand durch wiederholtes Durchkneten mit reiner Ammoniumsulfatlösung und Auspressen ausgewaschen. In dem Preßrückstande ist das sämtliche vorhandene Eiweiß enthalten. Um dieses wieder in Lösung zu bringen, wäscht man möglichst schnell mit destilliertem Wasser (je 250 ccm) von 40—45° aus, wobei die Rübenfaser die Flüssigkeit mit großer Leichtigkeit aufsaugt, preßt dann den fast trockenen Brei mittels einer kräftigen Presse ab und filtriert die ablaufende Flüssigkeit. Dieses Einweichen mit 250 ccm Wasser und Auspressen wird 10 bis 12 mal wiederholt. Die filtrierte Eiweißlösung läßt man von dem

Filter direkt in gepulvertes Ammoniumsulfat fallen, dessen Menge man so bemessen hat, daß möglichst genau eine gesättigte Lösung entsteht. Die gelösten Eiweißstoffe werden durch das Sulfat sofort wieder ausgeschieden und sammeln sich als bräunliche, flockige Masse an der Oberfläche. Man läßt eine Nacht im Scheidetrichter stehen und filtriert dann den Eiweißschlamm ab. Diesen wäscht man schließlich mit reiner Sulfatlösung aus, schüttelt ihn dann, um eine klare Eiweißlösung zu bekommen, mit einer nicht zu großen Menge etwa 40° warmen Wassers durch und nutsch auf dem Filter (einer mit Papierbrei bedeckten durchlöcherter Porzellanplatte) ab. Nach mehreren Wiederholungen ist das Filtrat vollkommen klar und farblos. Das gelöste Eiweiß kann man durch Kochen oder durch Alkohol u. s. w. koagulieren. In der aus Rübenbrei so erhaltenen Lösung scheinen zwei Eiweißstoffe enthalten zu sein. Verf. arbeitet hierüber weiter. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4162.) *ß*

**Über die eiweißspaltende Wirkung des Eiters.**

Von Rudolf Knapp.

Trotz der zahlreichen Arbeiten, welche sich mit den Eiweißzersetzungprodukten der Bakterien beschäftigen, sind verhältnismäßig spärliche Angaben über die quantitativen Verhältnisse dieses Abbaues vorhanden. Nach dem Ergebnis der Versuche, welche Verf. unternommen hat, läßt sich folgendes feststellen: 1. Ein Parallelgehen zwischen der Schwere des klinischen Verlaufes und dem gegenseitigen Mengenverhältnisse der quantitativ bestimmten einzelnen Gruppen von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen läßt sich in den angestellten Versuchen absolut nicht finden. 2. Der Eiweißabbau findet durch bakterienhaltigen Eiter im allgemeinen in stärkerem Maße statt als durch die Eiterfermente allein, die überhaupt keine ins Gewicht fallende Beeinflussung des Eiweißzerfalles ergeben haben. 3. Sterile Ascitesflüssigkeit geht bei längerem Stehen geringe Veränderungen bezüglich des Gehaltes an Koagulationseiweiß, Albumosen, Peptonen und stickstoffhaltigen Extraktivstoffen ein. 4. Die Versuche zeigen geringen Abbau bei Streptokokken, mittleren bei Staphylokokken, starken bei *Bacterium coli*; es wäre daran zu denken, daß der Eiweißverbrauch mit der Art der Bakterien in bestimmten Beziehungen steht; doch ist die Zahl der angestellten Experimente viel zu klein, als daß aus ihnen ein Schluß gezogen werden könnte. 5. In einem Falle hat sich während des Versuches eine Vermehrung der koagulablen Substanz ergeben. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Ztschr. f. Heilkunde 1902. 13, Heft IX.) *c*

**Untersuchungen über den Umfang der Eiweißverdauung im Magen des Menschen, auch bei gleichzeitiger Darreichung von Kohlenhydraten.**

Von Ernst Heinrich.

Die Menge der im Magen gebildeten Verdauungsprodukte wurde nach der Methode von Joh. Müller ermittelt, indem das Verhältnis zwischen gelöstem und ungelöstem Eiweiß im ausgepreßten Magensaft bestimmt wurde. Es ergab sich bei den Versuchen an gesunden erwachsenen Personen nach Verabreichung von gekochtem und fein gehacktem Rindfleisch, daß in der ersten Stunde durchschnittlich  $\frac{1}{3}$  der Eiweißkörper gelöst wird, ohne daß freie Salzsäure auftritt. Zusatz von Reis begünstigte die Proteolyse, die Menge der gelösten Eiweißkörper wuchs dadurch durchschnittlich um 10 Proz. (Münchener med. Wochenschr. 1902. 49, 2003.) *sp*

**Über den Blausäuregehalt des Zigarrenrauches.**

Von J. Habermann.

Die Angaben über den Gehalt des Tabakrauches an Blausäure sind so weit auseinandergehend, daß es dem Verf. notwendig erschien, seine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tabakrauches auch nach dieser Richtung auszudehnen. Die qualitative Prüfung ergab zunächst, daß zwar nicht bei allen Versuchen, jedoch bei allen untersuchten Zigarrensorten die Berliner Blau-Reaktion mehr oder weniger kräftig erhalten wurde. Da überdies diese Reaktion nur bei ganz vereinzelt Versuchen überhaupt nicht erhalten wurde, darf auf Grund der vom Verf. gemachten Beobachtungen wohl behauptet werden, daß der Zigarrenrauch in der Regel nachweisbare Mengen von Blausäure oder anderen flüchtigen Cyanverbindungen, wie Cyanammonium, enthält. Verf. hat darauf den Rauch von 11 Sorten von Zigarren der österreichischen Tabak-Regie quantitativ auf den Gehalt an Blausäure untersucht und die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt, sowie die für die einzelnen Zigarrensorten sich ergebenden Minimal-, Maximal- und Mittel-Werte für 100 g verrauchter Zigarre berechnet. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die in dem vom Raucher angesaugten Teile des Zigarrenrauches enthaltenen Mengen von Cyanwasserstoff für je 100 g verrauchter Zigarre bei den Britannica-Zigarren im Mittel 0,0019 (Minimum), bei den Cuba-Portorico im Mittel 0,0087 (Maximum) und bei allen Zigarrensorten im Mittel 0,0049 g beträgt. Nimmt man an, daß beim mäßigen Rauchen etwa die Hälfte des entwickelten Tabakrauches vom Raucher aufgesaugt wird, so beträgt die Gesamtmenge des im Rauch von 100 g verrauchter Zigarren enthaltenen Cyanwasserstoffes im Minimum 0,0038, im Maximum 0,0174 und im Mittel aller untersuchten Zigarrensorten 0,0098 g. Diese Werte sind

bedeutend geringer als die, welche von A. Vogel und R. Kissling erhalten wurden, und nähern sich denen, welche Le Bon erhalten hat. Nach Ansicht des Verf. sind die mit dem Tabakrauchen verbundenen Gefahren nicht allein bezüglich des Nikotingehaltes des Tabakrauches, sondern auch betreffs des Gehaltes an Blausäure viel geringer, als vielfach angenommen wird. Zum Schluß hat sich Verf. mit der Frage nach dem Vorkommen der Blausäure im Zigarrenrauch noch in anderer Richtung — Abstammung der Blausäure des Zigarrenrauches — beschäftigt. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 37, 1.)  $\omega$

### Die Wirkung von Pilocarpin auf die Zersetzungen im tierischen Organismus.

Von O. Frank und Fr. Voit.

Die Verf. haben sich eines bequemen Mittels zur Erregung der Drüsen, des Pilocarpins bedient, doch beschränkt sich dessen Wirkung nicht auf einzelne Drüsen, sondern erstreckt sich auf eine ganze Anzahl dieser, wobei noch streitig ist, welche von ihnen seinem Einfluß unterliegen. Trotzdem ist durch die Versuche der Verf. der Nachweis der Steigerung des Stoffwechsels durch eine Drüsensekretion — eine an sich hinreichend interessante Tatsache — erbracht, die bis jetzt auf anderem Wege überhaupt noch nicht ermittelt worden ist. Dieser Nachweis ergänzt die Untersuchungen von Ludwig in willkommener Weise, indem daraus mit Sicherheit zu erkennen ist, daß die Steigerung der Wärmeproduktion, welche die Drüsensekretion begleitet, in der Tat von einer Steigerung des chemischen Umsatzes herrührt. Dieser Versuch deutet darauf hin, daß die Steigerung des Stoffwechsels durch die Drüsenarbeit nur verhältnismäßig gering sein kann. (*Ztschr. Biolog.* 1902. 44, 78.)  $\omega$

### Über die Ausscheidung der Glykuronsäure.

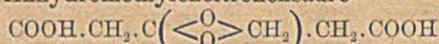
Von Manfred Bial.

Es wird der Nachweis gepaarter Glykuronsäuren in den Faeces erbracht. Besonders leicht sind sie nach Darreichung von Menthol zu isolieren, sie treten dann in mindestens ebenso großer Menge in den Faeces wie im Harn auf. Im allgemeinen macht sich der Mangel einer quantitativen Bestimmungsmethode fühlbar. Daher sind die Angaben über Glykuronsäurevermehrung unsicher, es dürfte sich vielmehr häufig nur um eine leichtere Spaltbarkeit der vorhandenen Paarlinge handeln. (*Ztschr. klin. Med.* 1902. 47, 489.)  $sp$

### Über das Helmitol, ein neues Harnantiseptikum.

Von Paul Rosenthal.

Die Wirksamkeit des Urotropins wird der Abspaltung von Formaldehyd zugeschrieben. Diese ist aber gering, viel stärker hingegen bei dem neuen, ursprünglich als Citramin bezeichneten Präparate, einer Verbindung der Anhydromethylencitronensäure



mit Urotropin. Es wurde in 20 Fällen, meist von Urethritis gonorrh. chron. post., angewendet und zeitigte hierbei stets günstigen Erfolg, meist schon nach wenigen Tagen. Es scheint auch diuretische Wirkung zu besitzen. (*Therapie d. Gegenw.* 1902. 4, 536.)  $sp$

### Praktische Erfahrungen über Mesotan (Salicylsäuremethoxy-methylester), ein Mittel zur perkutanen Anwendung der Salicylsäure.

Von Ed. Reichmann.

Bei Aufpinselung des Mesotans auf die erkrankten Stellen tritt eine schnellere Milderung der Schmerzen (nicht des etwa vorhandenen Fiebers) auf als bei innerlicher Anwendung von Salicylsäure. Als unangenehme Nebenwirkung wurde nur gelegentlich auftretendes Hautbrennen beobachtet, auch bei dem von der Fabrik empfohlenen Zusatze von Olivenöl. Besser als dieses eignet sich ein Zusatz von 20—30 Proz. Ricinusöl, wodurch auch der nicht angenehme Geruch des Mesotans verdeckt wird. Im allgemeinen ist das Mittel da zu empfehlen, wo man Salicylsäurewirkung haben will, ohne die Verdauungsorgane direkt in Anspruch zu nehmen. (*Therapie d. Gegenw.* 1902. 4, 332.)  $sp$

### Mesotan, ein äußerlich anzuwendendes Salicylpräparat.

Von Heinrich Roeder.

Es wurden sehr prompte Erfolge bei Gelenkrheumatismen auch in akuten und alten Fällen erzielt, ferner bei Muskelrheumatismus, weniger auffällig bei Arthritis deformans. Sehr gut bewährte sich das Mittel auch bei Trigeminusneuralgien, nicht aber bei sensibler Neuritis der großen Extremitäten, z. B. Ischias. Als Nebenerscheinung wurden zweimal bei Neuritis unangenehme Hautaffektionen beobachtet. (*Münchener mediz. Wochenschr.* 1902. 49, 2077.)  $sp$

### Therapeutische Erfahrungen über Arhéol.

Von Carlo Ravasini.

Arhéol, ein Pariser Präparat, soll der im Sandelholzöl enthaltene Alkohol sein und die Vorzüge des Öles bei der Behandlung von Gonorrhoe und anderen Katarrhen der Harnwege ohne die Nachteile besitzen. (*Therapie d. Gegenw.* 1902. 4, 534.)  $sp$

### Zur Behandlung der Gonorrhoe mit Gonosan (Kawasantal), einem neuen Antigonorrhöikum.

Von Boss.

Gonosan ist eine gelbgrüne, ölige, durchscheinende, in Weingeist, Äther und Chloroform lösliche Substanz von stark aromatischem Geruche, welche die aus der Wurzel von Piper methasticum (Kawa-Kawa) extrahierten Harze in reinem ostindischen Sandelöle gelöst enthält. Das neue Präparat wird von der chemischen Fabrik J. D. Riedel-Berlin in Kapseln zu je 0,3 g Inhalt in den Handel gebracht. Mit diesem Präparate hat Verf. bei Gonorrhoe und Cystitis sehr günstige Resultate erhalten, namentlich wenn neben innerlicher Darreichung von Gonosankapseln Injektionen mit Protargol, Argentamin und Adstringentien angewandt wurden. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der D. Medizinal-Ztg. 1902, No. 98.)  $c$

### Über Adrenalin. (Tierversuche.)

Von Lehmann.

Die durch Adrenalin (Takamine) erzeugte Anämie dauert etwa 30 Min., dann macht sie einer starken, manchmal mehrere Tage andauernden Hyperämie Platz. Es wurde versucht, ob die Erzeugung von Blutleere auch für parenchimatöse Organe zu verwerten sei. Sämtliche Versuche wurden mit der im Handel erhältlichen 0,1-proc. Lösung ausgeführt. Bei Abtragung eines Stückes von der Leber vermochte nachträgliche Applikation von Adrenalin die Blutung nicht zu hemmen. Wurde aber die Lösung vor der Operation in die Leber injiziert, so konnte ein ganzer Lappen abgetragen werden, ohne daß die mindeste Blutung eintrat. Bei den vorliegenden Versuchen wurden niemals Intoxikationserscheinungen beobachtet. (*Münchener mediz. Wochenschr.* 1902. 49, 2048.)  $sp$

Über synthetisch dargestellte einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren. Von Ferd. Guth. (*Ztschr. Biol.* 1902. 44, 111.)

Beitrag zur Kenntnis des anorganischen Stoffwechsels beim Pferde. Von F. Tangl. (*Landw. Versuchsstat.* 1902. 57, 367.)

Einige Worte über antiskorbutische Pflanzen. Von L. Butin. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1902. 40, 613.)

Über die Bedingungen der Senfölbildung aus indischem Raps im Verdauungsbreie der Wiederkäuer, sowie Bestimmungsmethoden von Senfölen. Von O. Hagemann und W. Holtschmidt. (*Fühlings Landw. Ztg.* 1902. 51, 23.)

Über Hemmungserscheinungen bei frischen Immunseris. Von Richard Volk und Henri de Waele. (*Wiener klin. Wochenschr.* 1902. 15, 1305.)

Beitrag zur Kenntnis der Pentosurie und der Pentosenreaktion. Von H. Brat. (*Ztschr. klin. Med.* 1902. 47, 499.)

Ueber eine Proteïnbase des Sperma des Thunfisches. Von C. Ulpiani. (*Gazz. chim. ital.* 1902. 32, 2. Vol., 215.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Methodische Behandlung der Korke in Hinsicht auf die Abfüllung der Mineralwässer, Getränke und Arzneiflüssigkeiten.

Von Ed. Bonjean.

Verf. schreibt den Korken die Schuld für die in vielen Fällen eintretende Zersetzung ursprünglich reiner und steriler Flüssigkeiten zu. Sie führen nicht nur zahlreiche Bakterien zu, sondern auch reduzierende organische Substanzen. Dem Übelstande müßte sich danach begegnen lassen durch eine Sterilisation mittels oxydierender Substanzen, welche ausreichen, den Korksubstanzen ihre reduzierende Eigenschaft zu nehmen, ohne sie allzuweit, z. B. zu Korksäure, zu oxydieren. Eine geeignete Behandlung mit einem bestimmten Salzgemisch, das zum Teil aus Chloraten und Persulfaten besteht, soll günstige Resultate ergeben haben. (*Bull. gén. Thérap.* 1902. 144, 868.)  $sp$

### Untersuchungen über die Fäulnis des Schlachtfleisches.

Von Henry Tissier und Martelly.

Die Untersuchungen wurden in sehr gründlicher Weise an frischem Rindfleisch aus verschiedenen Quellen ausgeführt. Dieses wurde der Fäulnis bei 20° teils unter gewöhnlichen Bedingungen, teils unter Luftabschluß überlassen. Zu verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen und aus diesen die verschiedenen Mikrobenarten mit den besten, teilweise noch modifizierten Methoden isoliert. Jede einzelne der gefundenen Arten wurde dann auf ihre chemische Wirksamkeit geprüft unter Verwendung der bekannten mineralischen Nährböden mit den erforderlichen Zusätzen; hierbei dienten als Kohlenhydrate Glykose, Lactose, Maltose und Stärke, als Fett das aus den Versuchsobjekten gewinnbare, als Eiweißkörper Fibrin und Casein. Es wurden folgende 13, zumeist schon bekannte Bakterienarten und Wirkungen derselben beobachtet. A. Fakultative Aeroben. 1. *Micrococcus flavus liquefaciens* (Flügge); selten, erscheint vorwiegend im Anfange und verschwindet im Laufe von 8—15 Tagen, zersetzt die verschiedenen Zucker unter Bildung von Fettsäuren, besonders Milchsäure. 2. *Diplococcus griseus non liquefaciens* (n. sp.), in allen Stadien der Fäulnis vorhanden. Auf gewisse Zucker, wie Glykose, wirkt er unter Säurebildung, Lactose spaltet er nicht. Auf genuine Eiweißkörper ist er ohne jede Wirkung; nach der ersten Hydratation greift er die Proteosen stark an unter Bildung

von Indol, Ammoniumcarbonat und Ammoniak, falls das Medium alkalisch, neutral oder höchstens schwach sauer ist. Harnstoff wird in Ammoniak verwandelt. 3. *Streptococcus pyogenes*, mit Zucker energischer Säurebildner, greift Eiweiß erst nach der Peptonisation, dann aber sehr energisch an, bildet dabei kein Indol, aus Harnstoff nur sehr geringe Mengen Ammoniak. 4. *Staphylococcus pyogenes albus* greift die Hexosen sehr lebhaft unter Bildung von Milchsäure sowie von Spuren Essig- und Valeriansäure an; Lactose wird gespalten und gleichfalls zersetzt; die Fette werden in fleischhaltigen Medien emulgiert und verseift. Proteinsubstanzen werden umgewandelt, indem der Coccus eine Diastase tryptischer Natur absondert. 5. *Bact. coli commune* wurde stets aufgefunden und scheint erst am Schluß der Fäulnis zu verschwinden. Seine Fähigkeit, Zucker zu zersetzen, hört bereits bei einem Säuregehalte von 0,56 Prom. auf; auf genuine Eiweißkörper wirkt es so gut wie gar nicht, sehr stark auf hydrolysierte; Syntonine und besonders Proteosen zersetzt es unter Bildung von Indol, Phenolen, Ammoniak und Kohlensäure. Das Verhalten in Lösungen, die zugleich Pepton und Zucker enthalten, ist bereits von Pére eingehend untersucht worden; danach sollte das Pepton unter diesen Umständen nicht angegriffen werden; die Verf. weisen hingegen nach, daß eine Zersetzung beider Körperklassen, aber in modifizierter Weise, besonders ohne Indolbildung, stattfindet. 6. *Bac. filiformis aerobius* (n. sp.), verhältnismäßig selten, scheint nach höchstens 14 Tagen zu verschwinden, greift Zucker und natürliche Eiweißkörper nur schwach an, bildet aus Proteosen Ammoniak, aber kein Indol, verwandelt Harnstoff in Ammoniak. 7. *Proteus*. Wurde in zwei Arten aufgefunden: a) *Pr. vulgaris*, auf Hexosen nur schwach und ohne ausgesprochene Säurebildung wirkend, emulgiert und verseift Fette. Proteinsubstanzen greift er unter Abscheidung einer tryptischen Diastase an, wobei Indol, Schwefelwasserstoff, Phenol, Amine, Leucin, Essig-, Ameisen-, Butter- und Valeriansäure gebildet werden. Dieselben Produkte entstehen auch aus Proteosen; Harnstoff wird lebhaft zersetzt; b) *Pr. Zenkeri* wirkt weder auf Zucker, noch auf Proteine, bildet aus Proteosen nur Ammoniak und Kohlensäure. — B. Anaeroben. 8. *Diplococcus magnus anaerobius* (n. sp.), ohne Wirkung auf Zucker und genuines Eiweiß, erzeugt aus Proteosen Ammoniak und Kohlensäure, nie Indol, zersetzt Harnstoff in Ammoniumcarbonat; er hält die Reaktion des Nährbodens stets alkalisch und begünstigt, wahrscheinlich hierdurch, das Wachstum des noch zu erwähnenden perfringens. 9. *Bac. gracilis putidus* (n. sp.) greift Zucker nicht an, emulgiert und verseift Fette, spaltet Eiweißkörper mittels einer Diastase tryptischer Natur, wobei weder Phenol noch Indol gebildet wird; auch Proteosen und Harnstoff werden lebhaft angegriffen. 10. *Bac. putrificus coli* (Bienstock) greift Glykose nur wenig und ohne ausgesprochene Säurebildung an, Lactose gar nicht, verseift und emulgiert Fette, zersetzt Proteine sehr schnell in der schon von Bienstock und Wallach ermittelten Art, zersetzt auch Proteosen und Harnstoff. 11. *Bac. perfringens* (Fränkel) verzuckert Stärke und greift Zucker sehr lebhaft an, emulgiert und verseift Fette, greift mit Hilfe einer tryptischen Diastase Proteine an, wobei Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Indol, Phenole, Proteosen, Spuren von unlöslichem Albumin, Amine, Leucin, Tyrosin, Harnstoff, Ammoniak, Propion-, Butter- und Valeriansäure gebildet werden. Auch Proteosen und Harnstoff werden lebhaft zersetzt. 12. *Bac. bifermentans sporogenes* (n. sp.) spielt eine ähnliche Rolle wie der vorige, wirkt aber nicht auf Stärke und Lactose. — Auf Grund dieser Feststellungen und einiger Versuche mit Mischkulturen läßt sich der mutmaßliche Verlauf der Fäulnis übersehen. Die dazu erforderlichen Keime sind sämtlich im frischen Fleische bereits vorhanden, und man kann dann 2 Phasen unterscheiden: 1. Die Phase der proteolytischen und peptolytischen Mischfermente, welche sowohl Zucker zerstören, als auch Albumin angreifen; durch Zerstörung der hierbei gebildeten Proteosen wird das nötige Ammoniak geliefert, um den Nährboden zu neutralisieren und alkalisch zu machen. 2. Die Phase der rein proteolytischen und peptolytischen Fermente, welche den Angriff auf das Eiweiß und seine letzten Derivate vollenden. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1902. 16, 865.) sp

**Studien über Pflaumen-Meltau.**

Von L. R. Jones.

Die aus befallenen Früchten isolierte Bakterienart bildet meist einzeln oder paarweis gelagerte Bazillen, zuweilen Ketten von 3—4 solchen. Die einzelnen Bazillen sind in jungen Kulturen 0,9—1,5  $\mu$  lang und 0,7—1  $\mu$  breit, in alten Kulturen länger und etwas schmaler. In Bouillonkulturen zeigen sie leichte Tendenz zur Hautbildung und viele Zoogloeaformen. Mit den gewöhnlichen Anilinfarben, sowie nach Gram sind sie leicht färbbar, namentlich in jungen Kulturen lebhaft beweglich mit Hilfe mehrerer peripherer Geißeln. Kapseln und Sporen konnten nicht beobachtet werden. Gelatine wird an der Oberfläche langsam verflüssigt, Milch in 3—4 Tagen koaguliert, dann verdaut. Das Temperaturoptimum ist 25—30°, bei 0,5° erfolgt kein, bei 3° sehr langsames Wachstum, bei 43,7° Abtötung in 10 Min. Der Bazillus ist fakultativ anaerob, bewirkt meist schwache Säure-, dann stärkere Alkalibildung; in Gegenwart von Rohrzucker ist erstere stärker. Von sonstigen Produkten wird

Indol beträchtlich, Schwefelwasserstoff, Gase, Farbstoff nicht gebildet. Die Infektion gelang bei unreifen, weniger leicht bei reifen Birnen, viel schwerer bei Pflaumen. Impfung von Pflaumenzweigen führte niemals zum Erfolge, in Birnenschößlinge nur während des Wachstums. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 835.) sp

Beitrag zur Kenntnis der Rostpilze. Von Ernst Jacky. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 796, 841.)

Zur Beurteilung der Borsäure und des Borax als Fleischkonservierungsmittel. Von R. Boehm. (Münchener mediz. Wochenschr. 1902. 49, 2049.)

Ein weiterer Beitrag zur Frage der Arteinheit der Knöllchenbakterien der Leguminosen. Von H. Buhlert. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 892.)

Kurze Bemerkung über Benennung und Verbreitung der Urophlyctis bohemiae Bubák. Von P. Magnus. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 9, 895.)

Die Sterilisierung von Catgut in Chloroformdampf. Von M. Guerbet. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 595.)

**II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.**

**Keramohalit von Radnitz bei Pilsen.**

Von Fr. Kovář.

Verf. hat diesen als eine gelbliche, warzige Kruste auf einem kaolinischen Sandsteine gefunden und einer Analyse unterworfen. Derselbe enthält:

Unlöslichen Rückstand . . . 2,46 Proz.	MgO . . . . . 0,25 Proz.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 14,65 „	K <sub>2</sub> O . . . . . Spuren
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 1,28 „	SO <sub>3</sub> . . . . . 35,38 Proz.
CaO . . . . . 0,09 „	H <sub>2</sub> O (aus Differenz) . . . 45,89 „

Aus dem Molekularverhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:3,09:17,7 geht folgende Formel hervor: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3SO<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O = Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O. Das analysierte Mineral ist Keramohalit, das sich an verschiedenen Orten in Böhmen gezeigt hat. (Časopis pro průmysl chemický 1902. 12, 306.) jc

**Nigrin von Polanka bei Chrudim.**

Von Fr. Kovář.

Verf. hat in einem Orthoklas einige schwarze glänzende Körner von ungefähr 8 mm im Durchschnitt gefunden. Heiße konzentrierte Salzsäure griff auch die fein gemahlene Körner fast nicht an, und das Pulver löste sich nur langsam in heißer Schwefelsäure. Dagegen wurde es leicht durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen. Die Analyse ergab:

TiO <sub>2</sub> . . . . . 70,05 Proz.	FeO . . . . . 0,62 Proz.
SiO <sub>2</sub> . . . . . 0,76 „	MgO . . . . . 0,13 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 28,36 „	99,86 Proz.

was zur Formel Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> + 2TiO<sub>2</sub> führte. Das Mineral erwies sich als Nigrin oder ein Gemisch von Rutil und Titaneisen. (Časopis pro průmysl chemický 1902. 12, 308.) jc

**Arsenik in Indien.**

Offizielle Mitteilungen der indischen Regierung melden, daß in Indien an drei Stellen Arsensulfid-Erze vorkommen und ausgebeutet werden. Die Erze kommen vor zu Munsiri in Kumaon, Chitral in Panjab und an verschiedenen Stellen in Ober-Burma und Unan. Das Auripigment von Munsiri kommt auf den Markt von Bagesar. In früheren Zeiten waren Burma und China die Lieferanten von Auripigment, Realgar und weißem Arsenik. Auch jetzt noch liefert Westchina auf dem Wege über Ober-Burma über 600 000 Pfd. jährlich, während aus Deutschland, England, Hongkong und den Straits Settlements nur etwa 300 000 Pfd. eingeführt werden. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 784.) u

**Infusorienerde in Irland.**

Von T. L. Phipson.

Eine diatomeenartige Ablagerung von beträchtlicher Ausdehnung ist in der Grafschaft Antrim, Irland, entdeckt worden. Die mikroskopische Prüfung läßt sofort die Natur der Substanz erkennen, und die Analyse ergab folgende Resultate: 10 Proz. Wasser, 5,02 Proz. organische Substanz und gebundenes Wasser, 4,99 Proz. Eisenoxyd und Tonerde, 1,20 Proz. Kalk, Magnesia und Alkalien (hauptsächlich Kalk) und 78,79 Proz. Kieselsäure. Im feuchten Zustande ist die Erde hellbraun, in trockenem aber fast ganz weiß. Die organische Substanz weist Krensäure und Apokrensäure auf. Die Diatomeen in dieser Erde sind bemerkenswert groß und schön. (Chem. News 1902. 86, 283.) r

**Analyse eines Moores aus der Umgegend von Tauschim.**

Von Fr. Štolba.

Man hat unlängst nicht weit von Tauschim ein mächtiges Lager von Moor entdeckt, und Verf. hat ein Muster aus einer Tiefe von 1/2 bis 2 m untersucht und gefunden, daß das frische Moor 67,6 Proz. Wasser enthält, das an der Luft getrocknete nur 18,6 Proz. Wasser. Beim Trocknen bedeckte es sich mit einer krystallinischen, aus Eisensulfat bestehenden Kruste. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

a) In Wasser löslicher Teil.			
FeO . . . . .	4,983 Proz.	Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,172 Proz.
MnO . . . . .	0,019 „	Cl . . . . .	0,001 „
CaO . . . . .	0,840 „	SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,003 „
MgO . . . . .	0,014 „	SO <sub>3</sub> . . . . .	7,748 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,040 „	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und Ammoniak . . .	Spuren
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,075 „	Organische Substanz . . .	1,567 Proz.

b) In Wasser unlöslicher, aber in Königswasser löslicher Teil.	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,347 Proz.
MnO . . . . .	0,009 "
CaO . . . . .	0,168 "
MgO . . . . .	0,023 "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,572 "
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,172 "
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,248 "
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,466 "
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,209 Proz.
FeS <sub>2</sub> . . . . .	7,500 "
Humussäure . . . . .	11,130 "
Sogen. Wachs . . . . .	1,560 "
Feiner Sand . . . . .	7,410 "
Pflanzenteile u. chemisch gebundenes Wasser . . . . .	25,582 "
Wasser . . . . .	18,600 "

Wenn man die in Wasser unlöslichen Substanzen auf Verbindungen, die sie vermutlich bilden, umrechnet, so enthält das Moor auch in Wasser lösliche freie Schwefelsäure, und zwar 1,386 Proc. — Das analysierte Moor hat nur 6 Monate an der Luft gelegen, durch längeres Liegen müßte sich die Menge der löslichen Substanzen durch Oxydation des Eisensulfides FeS<sub>2</sub> bedeutend vermehren. (*Časopis pro průmysl. chemický* 1902. 12, 305.)

### Das nordbelgische Kohlenvorkommen.

Von Mentzel.

Als merkwürdiges Ereignis auf dem Gebiete der Geologie ist es zu bezeichnen, daß in den letzten Jahren ein bisher unbekanntes Kohlenbecken von beträchtlicher Größe und wirtschaftlicher Wichtigkeit in einem geologisch wohl durchforschten Lande aufgefunden wurde. Nach Angaben Harzès führt Verf. aus, wie das Aachener Kohlenvorkommen in zwei getrennte Ablagerungen, das Inde- und Wurmgebiet, zerfällt, wie der südliche Teil der Wurm-Ablagerung sich in westlicher Richtung durch niederländisches Gebiet nach Belgien hinein fortsetze, und wie dort das produktive Steinkohlengebirge die Becken von Lüttich, Charleroi, Levant de Mons und Couchant de Mons bilde. Das Aachener und belgische Becken stellt eine Fortsetzung der Ruhrkohlenablagerung vor. Während nun letzteres über 30 km Breite aufweist, ist die belgische Ablagerung nur 13 km breit. Das Vorhandensein eines nordbelgischen Kohlenbeckens wurde als sicher angenommen, aber erst seit 1897 begannen die Bohrungen, welche zu dessen Feststellung führen sollten. Bis Mitte Juni v. J. waren 30 Bohrungen zwischen der Maas und Sandhoven in der Provinz Antwerpen niedergebracht, die meisten liegen zwischen Asch und Beverloo bezw. Beerlingen, während zwischen Beverloo und Westerloo, sowie zwischen Westerloo und Sandhoven noch weite Flächen der Untersuchung harren. Die drei nördlichsten Bohrlöcher bei Eelen, Opoeteren und Gruitrode sind bei 700—900 m Teufe in der Trias eingestellt worden. Neun andere haben Kohlenflötze erbohrt, nachdem das Steinkohlengebirge zwischen 400 und 600 m angetroffen war. Die streichende Länge der durch die Bohrungen aufgeschlossenen Ablagerung beträgt 30 km, die bis jetzt wahrscheinlich gemachte Länge beträgt aber 75 km. (*Glückauf* 1902. 38, 1261.)

Die nutzbaren Bodenschätze der deutschen Schutzgebiete. Von Schmeisser. (*Glückauf* 1902. 38, 1268.)

Manganerze in Indien. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 777.)  
Der Burro Mountain Copper District, Neu-Mexiko. Von George D. Reid. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 778.)

## 12. Technologie.

### Moderne Lüster-Porzellane.

Von C. Tittle.

Verf. stellte in allen Farben glänzende Porzellane her, indem er die 2,5 Proz. Kobaltoxyd enthaltende, im Scharffeuer aufgebrannte Glasur des Porzellans zunächst mit Wismutoxyd dünn überstrich und die Gegenstände im Muffelofen bei Segerkegel 09 brannte. Darauf wird das Porzellan mit dem bei Heraeus käuflichen Purperlüster, einem Gold-Zinnpräparat, überzogen und dieser bei schwachem Glanzgoldfeuer eingebrannt. Sodann wird auf die Porzellane ein Uran-Wismutgoldlüster aufgetragen, dessen Herstellung nachstehend angegeben ist, und das Ganze in der Schmelzmuffel bei Segerkegel 015 nochmals gebrannt. Der Uran-Wismutgoldlüster, welcher auf den Porzellanen den eigentlichen Effekt hervorbringt, wird hergestellt durch Mischen von 20 g Uranlüster mit 10 g Wismutlüster und 1 g Glanzgold. (*Sprechsaal* 1902. 35, 1886.)

### Die Auswaschung des Cyans aus dem Gase.

Von Walther Feld.

Als wichtigste Grundsätze für die Cyangewinnung stellt Verf. zum Schluß seiner Untersuchung die folgenden auf: 1. Für die Erzielung einer hohen Cyanausbeute muß das Ammoniak zuerst aus dem Gase möglichst vollkommen entfernt sein. Die Cyanabsorption darf erst hinter der Ammoniakwäsche stattfinden. 2. Zur Erzielung von Roheyan von hohem Gehalt ist die nasse Wäsche der Absorption im Reiniger vorzuziehen. 3. Zur Erzielung von ausschließlich löslichen Eisencyanverbindungen muß oxydfreies Eisenoxydulsalz zur Verwendung kommen, welches mit mindestens dem 3-fachen Äquivalent an Alkali gemischt werden muß. Die Mischung darf nur im Wäscher stattfinden, damit das gefällte Eisenoxydul nicht oxydiert wird und so die Bildung von Berliner Blau bewirkt. 4. Zur Erzielung von ausschließlich unlöslichen Eisencyanverbindungen wird nur ein Äquivalent Alkali auf ein Äquivalent eines Eisenoxydulverbindungen angewendet. Auch diese müssen getrennt

in den Wäscher laufen. Eisenoxydbildung muß möglichst vermieden werden, da durch Eisenoxyd die Absorption des Cyans verlangsamt und das erhaltene Produkt durch freien Schwefel verunreinigt wird. 5. Um die Schnelligkeit der Cyanwasserstoff-Absorption im nassen Wäscher zu beschleunigen, sollen die Absorptionsmittel nicht auf einmal, sondern allmählich in den Wäscher eingetragen werden. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Schillings Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1902.)

### Leistungsfähigkeit der Witkowiez-Heizkörper.

Von v. Niessen.

Vergleichsversuche in Gegenwart einer Kommission in der russischen Fabrik Olchowietz ergaben, daß ein Witkowiez-Heizkörper von 57 qm Oberfläche auch unter ungünstigen Verhältnissen bis 50 Proz. mehr leistete als ein gewöhnlicher Heizkörper von 72 qm; die Kondenswasser wurden hierbei 16—20 Min. lang getrennt gemessen. (*D. Zuckerind.* 1903. 28, 26.)

### Über Zucker- und Polarisationsverluste.

Von Zamaron.

Auf Grund seiner Versuche im großen schließt Verf., daß bei richtiger Art der Probenahme und Analyse (betreff deren die heiße wässrige Digestion obenan stehe) der in den Rüben eingeführte Zucker im Diffusionssaft, den Schnitzeln und dem Abflußwasser vollständig wiedergefunden werden muß, so daß es weder unbestimmbare Diffusionsverluste geben kann, noch hochpolarisierende (Zucker vortäuschende) Stoffe in den Rüben. (*Bull. Ass. Chim.* 1902. 20, 533.)

Eine Verallgemeinerung dieser Resultate dürfte noch vielfachen Widersprüchen begegnen; Verf. gibt selbst zu, nur kurze Zeit und unter ungewöhnlich günstigen Bedingungen gearbeitet zu haben.

### Zuckerverlust bei der Rohzuckerfabrikation.

Aus einer im Sächs.-Thüring. Zweigvereine (Halle) stattgefundenen eingehenden Diskussion ergibt sich, daß im allgemeinen ein Verlust von etwa 1 Proz. Zucker auf 100 kg übernommener Rüben als normal gelten darf; ein Teil des Verlustes entfällt auf den Betrieb, ein anderer schon auf den Hof, d. h. auf den Weg von der Übernahme bis zur Verarbeitung. (*D. Zuckerind.* 1903. 28, 17.)

### Steffens Zuckerfutter-Verfahren.

Von Herzfeld.

Nach den dem Verf. in der Fabrik Brühl gemachten Angaben wird dort ein Teil der Rüben (bis 4000 Ctr.) nach diesem Verfahren verarbeitet, das voraussichtlich auch im Großbetriebe durchführbar sein wird. Über die Ergebnisse ist kein Urteil möglich, da der gewonnene Saft zusammen mit dem übrigen verarbeitet wird und eingehende Betriebskontrolle nicht stattgefunden hat. (*D. Zuckerind.* 1902. 27, 2014.)

### Steffens Zuckerfutter-Verfahren.

Von Weiland.

Verf. hat bei seinen Parallelversuchen die von Steffen angegebene höhere Reinheit der Säfte (der frischen, wie der auf verschiedene Weise gereinigten) niemals konstatieren können; mit dem Pressen der erhitzten Schnitte muß man überhaupt sehr vorsichtig sein, weil sonst viel Pektin in die Säfte übergeht. Eine Rentabilität ist nur denkbar, wenn die Zuckerpreise sehr niedrig sind (15 M für 100 kg), die Rüben sehr zuckerreich, und wenn die fortgesetzte Anwendung so zuckerreichen Futters, die vorerst große Bedenken erregt, sich dauernd bewähren sollte. (*D. Zuckerind.* 1903. 28, 20.)

### Gewinnung allen Zuckers als Krystallzucker.

Von Bouillon.

Das wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, daß man für die Sude des zweiten Produktes mit der Hälfte des Volumens an Füllmasse des Erstproduktes zu kochen beginnt, dazu langsam den geringwertigen Ablauf des Erstproduktes derartig einzieht, daß nur die schon vorhandenen Krystalle weiter wachsen, und nach 8—10 Std. die Masse mit 8 Proz. Wasser abläßt; sie wird in Rührwerken unter Zusatz 75° heißer Melasse binnen 3 Tage auf 35—40° abgekühlt, in geschlossenen, mit einem Siebboden versehenen Gefäßen durch komprimierte Luft vom Sirup befreit (was 5—15 Min. dauert), mit dem oben erwähnten geringwertigen Ablaufe angerührt und in die Mischen für das Erstprodukt befördert, mit dem sie sich mischt. Die wahren Reinheiten sind: Dicksaft 92,6, erste Füllmasse (schleuderreif) 83,6, geringwertiger Ablauf 69,2, zweite Füllmasse vor und nach dem Abdrücken des Sirupes 73,1 und 84,4, abgedrückte und mit Ablauf gemischte Masse 80,2, abgedrückter Sirup, d. i. Melasse, 62,7 (Zucker nach Clerget bestimmt). Der Krystallzucker polarisiert 99,65. (*Circul. hebdom. du Syndicat* 1902. 19, 2.)

Für ungewöhnlich hervorragend kann man dieses Resultat nicht halten, doch mag das Verfahren unter gegebenen Verhältnissen gewisse Vorteile bieten.

### Verarbeitung der Nachproduktfüllmassen.

Von Ehrhardt.

Mit gutem Erfolge ist mäßiges Rühren mittels Preßluft angewendet worden, und Verf. konstruierte hierzu einen sehr einfachen und praktischen Apparat, der sich in einigen Fabriken schon gut bewährt hat. (*D. Zuckerind.* 1902. 27, 2015, 2018.)

**Grünsirup-Verarbeitung nach Karlik und Czapikowski.**

Von Puvrez.

In der Fabrik Nimburg (Böhmen) wird der reine Grünsirup von 78—80 Reinheit verdünnt, geschwefelt, über die neuen (drucklosen) Danekschen Sandfilter filtriert und in einem horizontalen Vakuum verkocht, das ein rotierendes Röhren-Heizsystem enthält, über dem die Masse höchstens 30 cm hoch steht. Der Sud ist (bei höchstens 83°, unter Verwendung von Brüden) binnen 24 Std. fertig, wird in 12—14 Std. auf 40—45° abgekühlt und gibt ein gutes Nachprodukt von 88—89 Rend., das man dem Erstprodukt zusetzt(!), und Melasse von 58—60 Reinheit. (Circul. hebdom. du Syndicat 1902. 14, 4.) λ

**Verwertung des Eiweißes der Rübensäfte.**

Von Pfeiffer.

Verf. ließ den Eiweißschaum der Saftvorwärmer abheben und in die Schritzelnschnecke bringen, wobei die Mischung und gemeinsame Trocknung bestens erfolgte. Er empfiehlt dies zur Nachahmung und weiteren Prüfung. (D. Zuckerind. 1902. 27, 2013.) λ

**Qualitätsverschlechterung des Kolonialzuckers.**

Von Prinsen Geerligs.

Um diesen, beim Lagern und Verschiffen der Rohzucker empfindlich hervorgetretenen Verlusten vorzubeugen, muß man, wie Verf. auf Grund eingehender Versuche bewährt fand, die Zucker möglichst scharf trocknen, gut abkühlen und erst dann in Körbe packen, deren Inneres mit Palmblättern ausgekleidet ist, die vorher mittels 1-proz. Carbolösung desinfiziert und im Winde getrocknet wurden. (D. Zuckerind. 1903. 28, 21.) λ

Über die Wärme der Rauchgase in Ringöfen. — Über die Zusammensetzung der Rauchgase in Ringöfen. Von Fr. Fischer. (Časopis pro průmysl chemický 1902. 12, 315.)

Kesslers kontinuierliche Diffusion. Von Anders. (D. Zuckerind. 1903. 28, 22.)

Dampfersparnisse durch Saftanwärmung. Von Collignon. (Bull. Ass. Chim. 1902. 20, 555.)

Auftreten von Äthylsulfid im Alkohol infolge Schwefelns der Zuckerrohrsäfte. Von Elwart. (Bull. Ass. Chim. 1902. 20, 562.)

Die Zuckerfabrik Chaparra auf Cuba. Von Fontaine. (Bull. Ass. Chim. 1902. 20, 564.)

Über Torfmelasse. Von Pellet und Quillard. (Bull. Ass. Chim. 1902. 20, 567.)

**13. Farben- und Färberei-Technik.****Wie sollen Farbstoffe auf ihre Echtheit geprüft werden?**

Von G. von Georgievics.

Eine Vereinbarung, um einheitliche Untersuchungsmethoden der Echtheit von Farbstoffen herbeizuführen, wird als wünschenswert bezeichnet und hierfür eine Anweisung aufgestellt, welche sich in Einzelheiten von den bisher beschriebenen unterscheidet. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1902. 1, 656.) \*

**Über den Stock in Schafwollwaren.**

Von Wilhelm Kalmann.

Im Anschluß an seine frühere Veröffentlichung<sup>19)</sup> gibt Verf. mikrophotographische Bilder der auf Agar gezüchteten Stockbakterien und der von ihnen angegriffenen Wollfasern. Außer Methylenblau hindern auch Malachitgrün und Safranin die Entwicklung der Stockbakterien und in nur wenig geringerem Grade Methylviolett, dagegen nicht Fuchsin und Auramin. Die Wirkung der Schimmelpilze scheint verschieden von der der Stockbakterien und wird genauer studiert werden. (Färber-Ztg. 1902. 13, 377.) \*

**Fortschritte auf dem Gebiete der Druckerei im Jahre 1902.**

Von C. B. und Dr. K.

Das Jahr war nicht schlecht; entsprechend den gedruckten Preisen beherrschten aber weniger Neuerungen und Fortschritte als das Bestreben, die älteren Artikel möglichst gut und billig herzustellen, die Druckerei.

Bleichen. Die Idee, mit der Zeit auf die Breitbleiche überzugehen, dringt immer mehr durch, und zwar bieten die Verfahren von Endler-Welter und von Rigamonti-Tagliani das meiste Interesse, während das von Mather-Platt an Einfachheit zurücksteht. Fraglos gibt es für die Druckereien kein einfacheres Verfahren als das, die Stücke kontinuierlich breitlaufend dem Bächen und Bleichen zu unterwerfen, und nur die Anfangsschwierigkeiten, sowie der Umstand, daß die meisten Fabriken gerade in den letzten Jahren neue verbesserte Bleich-Einrichtungen angelegt haben, erschweren die Einführung der neuen Verfahren. Das Interesse daran dokumentiert sich deutlich dadurch, daß nur wenige Fachleute es unterlassen haben, das wichtigere Endler-Weltersche Verfahren in Mülhausen einer Prüfung zu unterziehen.

Sicher wird die kontinuierliche Foulardmethode die nächste Zukunftsbleiche darstellen, während die Strangbleiche sich auf einzelne Spezialgewebe beschränken wird.

Bezüglich des Sengens sei bemerkt, daß die Société Alsacienne in Mülhausen durch Umgestaltung der Gassengmaschinen eine bessere Ausnutzung des Gases mit gleichzeitig besserem Sengen erreicht. Das früher erwähnte Scharrersche Sengverfahren<sup>20)</sup> hat die Firma C. G. Haubold jr. in Chemnitz übernommen.

Gravur. Das Ernst Rolffssche Photogravur-Verfahren weist viele Vorzüge auf und scheint sich vorläufig für Papier- und Tapetendruck einzuführen. In England und Frankreich wurden Versuche gemacht, den im Papierdruck ausgeübten Dreifarbindruck auf Baumwollstoffe zu übertragen, jedoch noch ohne tatsächliche Erfolge.

Mercerisation und Seidenfinish-Kalender. Auf dem Gebiete der mercerisierten Druckartikel scheint eine Ermattung eingetreten zu sein. In maschineller Beziehung sind wesentliche Neuerungen ebenfalls nicht zu verzeichnen. Die Spannrahmenmaschinen differieren untereinander nur darin, daß nach der einen von Haubold eingeführten Modifikation die Ware unmittelbar nach dem Foulardieren gestreckt wird, während nach den Systemen von Mommer und Gruschwitz die Foulardmaschine vom Spannrahmen getrennt ist und die Ware nach dem Foulardieren noch einige Zeit aufgerollt liegen bleibt. Für leichtere Druckware ist die Haubold'sche Methode ebenfalls gut; die volle Mercerisation wird jedoch besser nach den anderen Systemen erreicht. Fast noch größere Bedeutung als die Mercerisation hat für die Druckereien das Kalandern mit dem Finish-Kalender erlangt. Wider Erwarten ist das betr. Patent nicht ebenso wie das Mercerisationspatent gefallen, und leider hat die betr. Entscheidung des Reichsgerichtes noch nicht die gehoffte Klärung gebracht.

Druckartikel. Der Tanninätzartikel wird zwar noch viel hergestellt, ist aber in langsamem Abnehmen begriffen. Als Ersatz treten zum Teil geätzte Alizarin- und Gallocyaninfarben auf Chrombeize und Cölestinblau auf Tannin-Aluminiummordant ein; für braune und grüne Böden wurde auf das sehr echte Nitrosoresorcin zurückgegriffen. Satins erhalten einen guten seidenartigen Griff durch Passieren der fertigen Stücke durch ein Seifenbad und folgendes Avivieren mit Essigsäure, an deren Stelle man auch beständigere Säuren, wie Borsäure und Milchsäure, nimmt. Gerauhte Artikel behalten ihre Beliebtheit; mit allen Mitteln sucht man damit die billigsten bis feinsten Wollstoffe zu imitieren. Am stärksten gingen der Veloutin- und der Elektra-Artikel. Ersterer ist auf beiden Seiten möglichst durchgedruckt und beiderseitig gerauht; letzterer ist vor dem Drucken gerauht, einseitig dessiniert und die linke Seite glatt gefärbt oder mit Streifen- oder Diagonalmustern überdruckt. Von den vielen anderen Nebenkombinationen ist nur bezüglich des schönen Damast-Velourartikels zu bemerken, daß dieser auch jetzt noch, vermutlich des Preises halber, nicht durchdringen konnte. Für den gerauhten Artikel spielen die Eisfarben nach wie vor die stärkste Rolle; auch der mit basischen Farben geätzte *p*-Nitranilinrot-Artikel geht stark, und das viel umstrittene Patent Rolffs wirkt wohl störend, aber nicht hindernd. Die Nichtigkeitsklage dürfte wohl in einigen Monaten vor dem Reichsgerichte zum Austrage kommen. — Von sonstigen Farbkombinationen sind als stärkst gangbar zu nennen der Blauröt-Artikel, hergestellt mit Pararot und Nitrosoblau, Prudhomme-Schwarz und die mit Diaminfarben überfärbten oder geätzten Artikel. Für die besonders wichtige Herstellung des Rauhpelzes sind die Rauhmaschinen wesentlich verbessert; besonders bewährt haben sich die mit 24 Rauhwalzen. Als Neuheit in Farbstoffen ist die Diphenylschwarzbase von Höchst zu erwähnen, welche als Ersatz für Anilinschwarz auftritt. Allein aufgedruckt ist sie zu kostspielig, wird aber in einzelnen Fällen mit Anilinschwarz selbst kombiniert, um dessen Angreifen zu vermeiden. Azophorschwarz DP, ein Ersatz des früheren Azophorschwarz, ist noch zu braunstichig und kann Blauholz nur vereinzelt ersetzen. Mit den verschiedenen Schwefelfarben wurden bisher noch keine bedeutenden Resultate erzielt. Das Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Schwefelfarben mit Zinkwalzen zu drucken, kann als aufgegeben betrachtet werden, und die Patentanmeldung ist wieder zurückgezogen. Besser hat sich das Cassellasche Verfahren, die Farbstoffe mit Bisulfit aufzudrucken, bewährt, für Schwarz zwar nur in einzelnen Fällen; jedoch ist für die neuen Blaukombinationen Interesse vorhanden. Indigoartikel halten sich ziemlich auf dem früheren Stande, nehmen aber eher etwas ab. Sie werden meist mit künstlichem Indigo gefärbt, dessen Konkurrenz durch die letzte schlechte Indigo-Ernte noch erleichtert wird. Einzelnen Firmen ist es gelungen, die mit Reserven bedruckten Stücke auf der Continue-Maschine zu färben, was bisher nicht möglich war. Größeres Interesse bietet hier auch das Grundieren der reservierten Stücke mit Schwefelfarben zwecks Verbilligung dieser Artikel. Der Wollartikel ist in stärkerer Aufnahme begriffen; durch Dämpfen der leichteren Wollmousseline und Serges im großen Continue-Dämpfer von Mather & Platt werden hierfür wesentliche Ersparnisse erzielt. (Österr. Wollen- und Leinen-Ind. 1903. 23, 14.) \*

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 34.<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 240.

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Über die Konstitution der Hochofenschlacke.**

Von Karl Zulkowski.

Bisher begnügte man sich zur Beurteilung einer Schlacke mit der Kenntnis des Silicierungsgrades. Verf. untersuchte die Art der gebildeten Polykieselsäuren und fand, daß die Kieselsäure die ausgesprochene Neigung hat, Metaverbindungen zu bilden; er bespricht die Verbindungen der Kieselsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden, die Eigenschaft der letzteren, mit Wasser in hydraulische Produkte überzugehen, die „glasbildenden“ anderen Säuren (Borsäure, Titansäure, Zinnsäure). Ferner wird die Tatsache beleuchtet, daß Tonerde und andere Sesquioxyde sich wie Säuren verhalten können. Zur Beurteilung einer Schlacke genügt nicht die Ermittlung des Silicierungsgrades, vorzuziehen ist die Feststellung des Sättigungsgefälles, welches durch den Sättigungsgrad oder durch den Säuregrad ausgedrückt werden kann. Der Sättigungsgrad ist der Quotient aus der Anzahl der Säuremolekeln durch die Anzahl der Basenmolekeln dividiert. Schlacken und Glas sind fast immer Verbindungen verschiedener Sättigungsgrade. Für den Hochofenprozeß ist das chemische und physikalische Verhalten der Schlacke sehr wesentlich. Soll eine bewährte Schlacke bei anderem Möller nachgebildet werden, so darf man die Berechnung nicht nach Gewichtsteilen, sondern muß sie nach Molekeln der sauren und basischen Bestandteile der Schmelzmaterialien berechnen, was Verf. an einigen Beispielen zeigt. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 647, 667.)

**Manganerz****als Entschwefelungsmittel beim basischen Martinverfahren.**

Von A. Riemer.

Da die Ansichten über die Entschwefelung des Metallbades im basischen Martinofen auseinander gehen, schreibt man meist ein schwefelarmes Roheisen von höchstens 0,1 Proz. Schwefel vor. Als Entschwefelungsmittel gelten: Kohlenstoff, kalk- und eisenoxydulhaltige Schlacke und metallisches Mangan. Verf. verarbeitete 2 Chargen, die eine mit, die andere ohne Manganerzzusatz unter sonst gleichen Bedingungen. Trotz eines Zusatzes von Spiegeleisen und Ferromangan gab die Probe ohne Manganerz viel schlechtere Resultate als die andere, woraus der entschwefelnde Einfluß des Manganerzes deutlich zu ersehen ist. Verf. stellt eine Reduktion des Mangans aus dem Erze fest; das Manganoxydul schützt das Mangan und den Kohlenstoff vor Verbrennung. Kalk und eisenoxydulhaltige Schlacken wirken wohl entschwefelnd, aber nur wenig, oder nur bei Mithilfe von Mangan und Kohlenstoff; sie schaffen den Schwefel nicht fort, sondern speichern ihn nur auf und lassen ihn wieder in das Metallbad zurücktreten, wenn der Kohlenstoff und das Mangan verschwunden oder nicht in genügender Menge vorhanden sind. Es sind also sowohl metallisches Mangan, wie auch manganoxydulhaltige Schlacke vorzügliche Entschwefler. Verf. zeigt dann noch, wie auch Roheisen mit 1 Proz. Schwefel sich auf tadelloses Material verarbeiten lasse. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 1357.)

**Einiges über die Roheisenwahl zu Gußzwecken.**

Von Gunnar Dillner.

Zur Erzeugung eines dichten, grauen, festen und leicht bearbeitbaren Gusses muß das Roheisen gewisse Eigenschaften besitzen. In Schweden geschieht die Beurteilung des Eisens immer noch nach dem Bruche, trotzdem man weiß, wie irreführend das Bruchaussehen ist. Verf. bespricht die Versuche Simmersbachs über den Einfluß des Siliciums auf die Graphitabscheidung. Mit dem Silicium steigt auch der Graphitgehalt, aber nur bis zu 3 Proz. Silicium. Je langsamer und heißer die Schmelzung, desto mehr Silicium geht in die Schlacke, der Guß wird härter. Eine Tabelle nach Müller zeigt die Abnahme des Siliciums beim wiederholten Umschmelzen. Schwefel macht das Eisen weiß, hart und blasig. Der Schwefel stammt meist aus dem Koks. Durch einen höheren Phosphorgehalt kann den durch den Schwefel hervorgerufenen Übelständen etwas begegnet werden. Ein mäßiger Phosphorgehalt erhöht die Festigkeit der Gußwaren. Nach Keep erniedrigt besonders Aluminium den Schmelz- und Erstarrungspunkt des Gußeisens, die Biegunszunahme erfolgt prozentuell dem Aluminiumzusatz. Das gegen Säuren beständige Roheisen soll 1 Proz. Silicium, 0,5 Proz. Phosphor, 0,05 Proz. Schwefel und 3 Proz. Kohlenstoff enthalten. Das stärkste Roheisen, mit einem Bruch bei 28 kg Belastung auf 1 qmm, wurde erhalten mit 0,9 Proz. Silicium, 0,3 Proz. Mangan, 2,5 Proz. Graphit und 0,65 Proz. Kohlenstoff. Zuletzt folgen einige Beispiele, wie man durch Kenntnis der Zusammensetzung das ökonomische Ergebnis der Schmelzung beeinflussen kann. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 670.)

**Über die Festigkeit des Gußeisens.**

Von B. Osann nach Outerbridge.

Es handelt sich um die Frage: Welches ist das festeste Gußeisen? Wie wirkt Glühen auf die Festigkeit des Gußeisens? Outerbridge beweist, daß es nicht angängig ist, die Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften bei Schmiedeeisen und Stahl auf

Gußeisen zu übertragen. Den höchsten Grad von Festigkeit und Zähigkeit hat kalt erblasenes Holzkohlenroheisen, welches möglichst viel Kohlenstoff neben möglichst wenig Silicium-, Mangan-, Phosphor- und Schwefelgehalt aufweist. Aus dem Hochofen unmittelbar vergossenes Eisen ist dem im Kupolofen umgeschmolzenen überlegen, weil letzteres Sauerstoff aufnimmt, deshalb wirkt auch Mangan als Desoxydationsmittel sehr günstig. Graues Eisen wird durch Glühen schwächer, indem Bruch- und Reißfestigkeit abnimmt. Graues Roheisen wird häufig geglüht, aber nicht der Festigkeitseigenschaften wegen, sondern zur Beseitigung von Spannungen. Bei weißem und meliertem Gußeisen wirkt das Glühen so, daß ein Material mit dunklem, grauem Bruch entsteht; dieses Gußeisen läßt sich dann wie Stahl anlassen und härten. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 1237.)

**Mechanisches Chargieren von Silber-Blei-Hochöfen.**

Von Arthur S. Dwight.

Verf. behandelt die Verhältnisse für Einführung mechanischer Vorrichtungen zum Begichten von Bleihochöfen. An einzelnen Öfen sind bereits ähnliche Einrichtungen, wie sie bei Eisenhochöfen längst im Betrieb sind, in Anwendung, wovon Verf. einige beschreibt. Für das mechanische Chargieren ist wesentlich die mechanische Beschaffenheit der Charge und die Art und Weise, wie Grobes und Feines in der Schmelzsäule verteilt werden, da hiervon größtenteils die Resultate der Schmelzung abhängen. Da Variationen beim Chargieren in ihrer Wirkung nicht scharf erkennbar sind, weil andere Faktoren im Ofen noch wirken, so geht die einzige Möglichkeit der Regulierung beim Einführen der Charge dahin, daß eine gewisse Konstanz erzielt wird; dies kann aber nur durch eine automatische Einrichtung erreicht werden. Beim Entwerfen einer solchen Einrichtung ist zunächst auf möglichst ökonomische Beförderung der Charge zum Ofen zu sehen. Wenn dann das Material der Charge eine entsprechende Vorbehandlung erfahren hat, so muß die Chargiereinrichtung namentlich folgende zwei Anforderungen noch erfüllen: transversal muß eine Klassifikation und Lagerung von grobem und feinem Material erreicht werden, so, daß die aufsteigenden Gase in allen Punkten gleichen Widerstand finden; der Länge nach (es ist ein Rchette-Ofen gedacht) muß sich eine Lagerung des Materials erzielen lassen, die vollkommen parallel mit den Ofenwänden verläuft. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mex. Meet.)

Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Festigkeit des Eisens. Nach A. Brinell. Von Axel Wahlberg<sup>21</sup>). (Stahl u. Eisen 1902. 22, 1292.)

Eigenschaften von Nickel-Eisen und Nickel-Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 1287.)

Meehans metallurgischer Ofen. (Eng. and Min. Journ. 1902. 74, 651.)

Eisenschmelzerei in Brasilien. Von Kilburn Scott. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 680.)

**15. Elektrochemie. Elektrotechnik.****Ein elektrochemischer Widerspruch.**

Von Carl Hering.

Verf. führte folgenden Versuch aus. In einem N-förmigen Rohre war etwas Schwefelsäure eingeschlossen und zwei Platinelektroden eingeschmolzen, in dem anderen Schenkel befand sich, durch Quecksilber abgesperrt, ein Luftvolumen eingeschlossen. Wurde Strom durch die Platinelektroden geschickt, so übten die frei gewordenen Gase einen Druck auf das Quecksilber und die eingeschlossene Luft aus, der an einer Skala abgelesen werden konnte. Man erwartete, daß mit steigendem Drucke die zur Zersetzung der Säure nötige Spannung steigen würde, es trat jedoch die umgekehrte Erscheinung ein. Bei einem Drucke von 23 at, bei dem die Röhre zersprang, war die Spannung bis auf 0,3 V. heruntergegangen. Ein beigegebenes Schaubild zeigt, daß von 15—16 at Druck die Spannung nicht mehr weiter sinkt, sondern konstant bleibt. Die in der Diskussion über den Vortrag ausgesprochene Erklärung geht dahin, daß die entwickelten Gase unter dem Drucke zur anderen Elektrode gelangen und dort als Depolarisatoren wirken. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 139.)

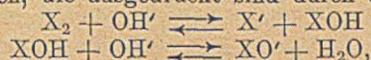
**Zur Theorie der Einwirkung der Halogene auf Alkalien.**

Von F. Förster und E. Müller.

Wirkt freies Halogen auf eine Alkalilösung, so kann man den dabei sich abspielenden Vorgang dahin auffassen, daß das Halogen Ionen in die Lösung entsendet, während Hydroxyl-Ionen unter Verlust ihrer Ladungen verschwinden. In diesem Sinne reagiert aber nur das Fluor, während die anderen Halogene bei der Wechselwirkung mit Hydroxyl stets erst durch eine dem Ausgangspunkte näher liegende Zwischenphase hindurchgehen, bei welcher nur die Hälfte der Halogenmolekel in den Ionenzustand übergeht und das entladene Hydroxylatom mit dem anderen Halogenatome zu einer elektrisch neutralen neuen Verbindung zusammentritt. Ein solcher Vorgang kann aber nur dadurch zustande kommen, daß das Potential des Halogens größer ist als dasjenige des bei dem

<sup>21</sup>) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 162.

Vorgänge in die neue Verbindung eingeführten Sauerstoffs, er wird beendet sein, wenn beide Potentiale gleich werden. Da nun die entstehenden Halogensauerstoffverbindungen starke Oxydationsmittel sind, so wird er dazu führen, daß sich zwei miteinander verknüpfte Gleichgewichte herabilden, die ausgedrückt sind durch die Gleichungen:



in denen X das Atom der Halogene bedeutet. Nach Beendigung des Vorganges werden mit bestimmten Konzentrationen der Halogen- und Hydroxyl-Ionen ebenfalls bestimmte Konzentrationen von freiem Halogen, unterhalogeniger Säure und ihrem Salze im Gleichgewichte sein. Aus der Bestimmung der sich aus der Gleichsetzung der obigen Potentiale ergebenden Gleichgewichtskonstanten folgern sodann die Verf., daß zwischen XOH und XO' ein im allgemeinen praktisch als eindeutig verlaufender Vorgang stattfindet, durch welchen XO' in XO<sub>3</sub>', das Hypohalogenit in das Halogenat, verwandelt wird. Sie untersuchen dann, inwieweit diese Theorie durch Messungen geprüft werden kann, und zeigen, daß die Vorgänge bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien sie in der Tat bestätigen, daß aber auch die Einwirkung von unterchloriger Säure auf die Alkalichloride dadurch völlig verständlich wird. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 921.) d

### Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron.

Eine Entgegnung an Herrn R. Lorenz.

Vom M. Le Blanc und J. Brode.

Die Verf. rechtfertigen ihr Urteil<sup>22)</sup> über die Arbeit Sachers, welche die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Ätznatron behandelte, und weisen die ihnen von Lorenz<sup>23)</sup> entgegengehaltenen Einwürfe zurück. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 939.) d

### Kathodische Reduktion.

Von Alfred T. Weightman.

Die Betrachtungen beziehen sich auf die Reduktion des als Kathode benutzten Bleiglanzes in einem aus Schwefelsäure bestehenden Elektrolyten nach dem Verfahren von Salom. Die Kathodengase bestehen aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Verf. gibt mehrere Tabellen und graphische Aufzeichnungen, welche zeigen, wie in den verschiedenen Zeiteinheiten das Verhältnis der beiden an der Kathode entwickelten Gase sich ändert, ebenso das Verhältnis zwischen Bleiglanz und Blei, bei Anwendung verschiedener Stromdichte. Weitere Reduktionsversuche erstrecken sich auf Schwefelkupfer, Schwefelnickel, Schwefelsilber. — In der Diskussion wird darauf aufmerksam gemacht, daß man während des Prozesses eine Blei- und eine Bleisulfidkathode nebeneinander hat, dementsprechend verschiebt sich das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 64.) u

### Ein Nachtrag zu der

„Störung der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat“.

Von E. Müller.

Verf. hatte gefunden, daß lösliche Chromate bei der Elektrolyse wässriger Lösungen der Halogenide die Reduktion an der Kathode zu stören vermögen, und diese Wirkung der Bildung eines Diaphragmas aus einer schwer löslichen Chromverbindung auf der Kathode zugeschrieben. Die vorliegende Arbeit prüft diese Annahme durch Untersuchung der Zersetzungsspannungen von Lösungen von Kaliumjodat und -chromat für sich und nach ihrer Mischung. Sie ergibt, daß in der Kälte die Reduktion des Jodates bei richtiger Wahl der Stromdichte durch Chromatzusatz völlig verhindert werden kann, daß aber bei höherer Temperatur das bei der Elektrolyse des Jodates entstehende Perjodat das Diaphragma vernichtet und die Reduktion des Jodates wieder eintritt. Zum Schluß gibt Verf. einen einfachen Versuch an, der die Störung der kathodischen Depolarisation durch lösliche Chromate leicht zeigen läßt. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 909.) d

### Potentialdifferenzen zwischen Cadmium und

Lösungen von Cadmiumjodid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von Louis Kahlenberg.

Die Potentiale wurden gemessen in Lösungen von Wasser, einer Anzahl Nitrile, einigen Aminen, Pyridin und Benzylcyanid. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 89.) u

### Fortschritte in der Elektrometallurgie von Eisen und Stahl.

Von Marcus Ruthenburg.

Unreine oder arme Magneteisensteine müssen einer wässrigen oder magnetischen Anreicherung unterworfen werden. Das so erhaltene sehr feinkörnige Produkt läßt sich nicht im Hochofen verwenden, man bringt es in feste Form durch Einbinden in Ton und Brennen oder Brikettieren mit teerigen Substanzen. In allen Fällen entsteht im Hochofen sehr viel Flugstaub. Verf. benutzt ein neues Verfahren, er läßt das

feine Erz durch einen elektrischen Ofen gehen, dessen Schmelzzone ein magnetisches Feld bildet. Das magnetische Erz wird angezogen, schmilzt, verliert in diesem Augenblicke seinen Magnetismus und fällt herab in agglomerierten Stücken bis zu Nußgröße, während immer frisches Erz nachgeschüttet wird. Die erhaltenen Stücke sind fest und doch porös. Die Elektroden sind wassergekühlt. Mischt man dem Erze Holzkohlepulver oder Koksstaub bei, so erhält man halb reduzierte, gefrittete Massen, die sich im Martinofen sehr gut direkt verarbeiten lassen sollen. Das Fritten soll für 1 t weniger als 500 K. W.-Stunden brauchen. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 93.) u

### Eine neue voltametrische Wage.

Von H. Paweck und W. Burstyn.

Die Verf. haben die voltametrische Wage Pfanhausers<sup>24)</sup> dahin verbessert, daß sie den Strom nicht mehr durch die Schneiden der Wage führen, den Quecksilberkontakt durch einen Platinkontakt ersetzen und die Unterbrechung des Stromes auch bei großen Stromstärken sicher und plötzlich geschehen lassen. Die letztere Wirkung ist dadurch erreicht, daß der Strom durch den Anker eines Elektromagneten geschlossen gehalten wird, der ihn unterbrechend herabfällt, sobald durch Schluß des Platinkontaktes bei Herabgehen des Wagebalkens eine der Erregerspule des Elektromagneten gleiche, ihn aber in entgegengesetzter Richtung magnetisierende Spule in Tätigkeit gesetzt wird und so den Elektromagneten unwirksam macht. (Elektrochem. Ztschr. 1902. 9, 183.) d

### Volta'sche Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten.

Von Eugen A. Byrnes.

Verf. hat eine große Anzahl elektromotorischer Kräfte gemessen von verschiedenen Metallen gegen Graphit oder Metalloxyd in geschmolzenem Ätzalkali, die, mit Ausnahme von Aluminium- und Magnesium-Anoden, nicht über 0,46 V. hinausgingen. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 113.) u

Über das Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen. Von R. S. Hutton. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 105.)

Thermoelektrische Theorie von Konzentrationszellen. Von Henry S. Carhart. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 123.)

Die Elektrochemie auf der Weltausstellung in St. Louis. Von E. Goldsborough. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 153.)

Die Elektronen-Hypothese und ihre Anwendungen. Von A. Reuter-dahl. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 159.)

Die elektrolytische Lösung löslicher Metallanoden. Von Woolsey M. Johnson. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 171.)

Einige Fortschritte beim Arbeiten in geschlossenen und kontinuierlichen elektrischen Öfen. Von Edward R. Taylor. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 185.)

Das Phänomen der Bildung von Metallstaub an Kathoden. Von F. Haber. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 189.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Zur Silberkeimtheorie der Entwicklung.

Von Lüppo-Cramer.

Die Anschauung, daß das auf die Bromsilbergelatine-Emulsionsschicht einwirkende Licht direkt Keime von metallischem Silber erzeuge, wurde im Verlaufe der neueren Diskussion über die Natur des latenten Bildes wieder aufgegeben und als „Keimsubstanz“ wieder ein „Subbromid“ irgend welcher Zusammensetzung angenommen, welches erst im Moment der beginnenden Entwicklung zu Silber reduziert werde und dann nach Analogie der physikalischen Entwicklung die Abscheidung weiteren Silbers aus übersättigter Lösung veranlasse. Eine neue Methode, welche die Richtigkeit der Annahme, daß Keime von Silber die chemische Entwicklung tatsächlich mit Leichtigkeit ermöglichen, sofern sie in wirkliche Berührung mit dem Bromsilber gelangen, zu beweisen scheint, besteht darin, daß man auf Bromsilbergelatineplatten durch Baden in neutraler und ammoniakalischer Silberlösung eine Reduktion des Silbers durch die Gelatine selbst vollziehen läßt und dadurch eine wirkliche Berührung der Keime mit dem Silber zu erzielen versucht. Trockenplattenstreifen wurden in Silberlösung in aufsteigender Konzentration von 0,01—10 Proz. Silbernitrat gebadet und nach 5 Min. gründlich gewaschen. Es stellte sich sodann heraus, daß mit aufsteigender Konzentration der Lösungen eine bis zur totalen Undurchsichtigkeit in 3 Min. mit Metol-Soda wie mit Eisenoxalat entwickelbare Wirkung auf die Bromsilbergelatine ausgeübt war, die man als Keimwirkung der reduzierten Silberspuren deuten kann. Der Vorgang der Entwicklung des latenten Bildes ist hiernach nicht mehr so rein hypothetisch, wie es bisher schien. Solarisationserscheinungen wurden bei stärkerer „Keimerzeugung“ nicht beobachtet, weder beim Baden der Plattenstreifen in neutralen Silberlösungen, noch in Silberoxydammoniaklösungen. Die weiteren Ausführungen des Verf. wenden sich gegen

<sup>22)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 291.

<sup>23)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 335.

<sup>24)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 324.

die Anschauung, daß der Reifungsprozeß (die Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilbergelatine-Emulsion durch Digerieren oder Zusatz von Ammoniak) eine beginnende Reduktion sei. (Phot. Korr. 1902. 39, 690.) f

### Zum Rätsel der Solarisation.

Von Lüppe-Cramer.

Mit der Umkehrung des latenten Bildes geht eine relativ erhebliche, chemische, vor der Entwicklung bereits sichtbare, in starker Verdunkelung des Bromsilbers sich äußernde Veränderung Hand in Hand. Es bildet sich dabei Photobromid (Carey Lea), das in konz. Salpetersäure vollkommen unlöslich ist, bei primärer Fixierung aber einen noch schwach sichtbaren, in Salpetersäure glatt löslichen Rückstand (wohl Silber) hinterläßt. Das vom Verf. beobachtete Verhalten des solarisierten Bildes gegen Salpetersäure, wobei das solarisierte Bild in das normale umschlägt, das Photobromid aber erhalten bleibt, scheint die Ansicht zu stützen, daß die bei der Wirkung des Lichtes nachweisbare chemische Veränderung nicht nur als alleinige Ursache der Bildentstehung anzusehen ist, sondern sogar angenommen werden darf, daß die chemische Veränderung nebensächlich bei dem ganzen Vorgange ist. Einen neuen Hinweis in dieser Richtung gibt die Beobachtung des Verf., daß man durch 36-stündiges Baden in 3-proz. Wasserstoffsperoxydlösung und durch 16-stündiges Baden in 10-proz. Ammoniumpersulfatlösung solarisiert belichtete Trockenplatten wieder zu einer neuen Aufnahme bereit machen kann. Das Photobromid bleibt dabei unverändert. Kollodiumemulsionsplatten wurden durch Wasserstoffsperoxyd nicht in gleicher Weise beeinflusst, dagegen lieferte Persulfat bei Kollodiumplatten analoge Erscheinungen wie bei Trockenplatten. Die mit Persulfat behandelte, solarisiert belichtete Platte verhält sich gegen Brom und Salpetersäure vor der Fixierung wie nach primärer Fixierung genau wie die nicht mit Persulfat behandelte; Bromwasser bleicht die sichtbare Veränderung weg; in konz. Salpetersäure erfolgt keinerlei Veränderung; nach primärer Fixierung bleichen Bromwasser und Salpetersäure ebenfalls das sichtbare Silberresiduum weg. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die durch lange Belichtung eintretende, direkt sichtbare Veränderung des Bromsilbers mit seiner Entwickelbarkeit oder deren Aufhebung (Solarisation) gar nichts zu tun hat. Ferner läßt sich aus dem erwähnten Verhalten der solarisiert belichteten Schichten folgern, daß auch beim normalen, latenten Bilde die erwiesene Bromabspaltung doch belanglos für den Eintritt der Entwickelbarkeit sein könnte. (Phot. Korr. 1902. 39, 694.) f

### Anwendung der Photobromidreaktion auf das normale latente Bild; eine Stütze der Molekularstruktur-Theorie.

Von Lüppe-Cramer.

Nach Analogie seiner Versuche mit solarisierten Bromsilberschichten wendete der Verf. die Photobromidreaktion auf das normal belichtete latente Bild an, und es gelang ihm, eine Reaktion zu finden, welche das normale, latente Bild zerstört, die geringe Menge von „Photobromid“ oder „Subbromid“ aber, die sich bei der Belichtung bildet, intakt läßt, so daß sie sich durch die Ermöglichung der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren zu erkennen geben kann. Für die Theorie des latenten Bildes dürfte diese Beobachtung von größter Bedeutung sein. Gleich lange exponierte Kollodiumemulsionsplatten wurden nach der Belichtung teils mit starker Salpetersäure behandelt, teils nach der Exposition nur fixiert, teils mit Salpetersäure behandelt und fixiert. Bei Behandlung dieser Platten mit einem physikalischen (silberhaltigen) Entwickler ergab sich, daß auf der nach der Belichtung nur in Salpetersäure gebadeten Platte das Lichtbild völlig zerstört war, während auf der mit Salpetersäure behandelten und dann fixierten Platte noch ein deutliches Bild erschien, das allerdings erheblich schwächer war als das auf der nach der Belichtung nur fixierten Platte. Die Salpetersäure hatte also die Entwickelbarkeit des normalen, latenten Bildes gänzlich zerstört, obgleich eine unzerstörbare Silberverbindung dabei zurückgeblieben war, ein „Keim“ von chemisch veränderter Substanz, der die Entwicklung des durch die Salpetersäure veränderten Bromsilbers nicht einzuleiten vermochte. Ob diese Substanz mit dem bei der Solarisation entstehenden Photobromid identisch ist, sich also nur quantitativ von diesem unterscheidet, läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten. Auch diese Beobachtung deutet zwingend darauf hin, daß die ganze chemische Veränderung nebensächlich für den Entwicklungsprozeß sein könnte, daß sich zum mindesten neben dem chemischen noch ein anderer Prozeß abspielen kann. Zahlreiche Wiederholungen des erwähnten Versuches zeigten, daß die physikalische Entwicklung des normalen, latenten Bildes vor dem Fixieren ganz unvergleichlich kräftigere Bilder zu Wege bringt als nach dem Fixieren, d. h. daß die normale, physikalische Entwicklungsfähigkeit bereits eintritt, ehe die chemische Veränderung (Bromabspaltung) hinzukommt. Die physikalische Entwicklung scheint demnach nicht allein in dem Anlagern naszierenden Silbers an den „Keim“ zu bestehen. Man wird zur Erklärung des latenten Bildes, wenn auch die Bromabspaltung kaum als ganz bedeutungslos hingestellt werden kann, doch gleichzeitig eine Aenderung der Molekularstruktur annehmen müssen. (Phot. Korr. 1902. 39, 696.) f

### Zur Theorie der chemischen Sensibilisatoren.

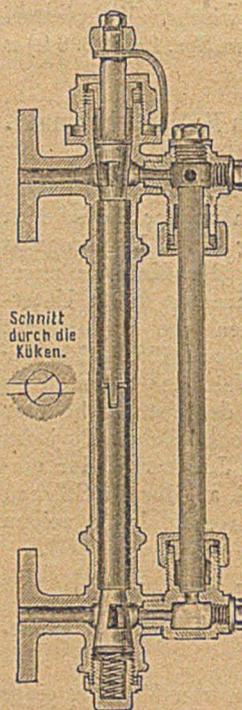
Von Lüppe-Cramer.

Die von H. W. Vogel herrührende Theorie der chemischen Sensibilisatoren, welche darin besteht, daß halogenabsorbierende Körper die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide deswegen steigern, weil sie das im Momente der Belichtung frei werdende Halogen absorbieren und damit die Tendenz zum Verfall erhöhen, die Umkehrung der Reaktion verhindern, ist, wie neue Versuchsreihen des Verf. ergeben haben, zum mindesten sehr reparaturfähig. Bei Prüfung des Einflusses von Ammoniak (0,91) als vermeintlichem Sensibilisator sowohl vor der Belichtung, als auch während und nach derselben ergab sich bei Trockenplatten die merkwürdige Tatsache, daß, ganz im Gegensatze zur Sensibilisatoretheorie, das Ammoniak während der Belichtung die Empfindlichkeit nicht unbedeutend verringert, während es vor der Belichtung angewandt, wirkungslos bleibt. Noch stärker ist diese, in Herabminderung der Empfindlichkeit bestehende Wirkung bei Kollodiumemulsionsplatten. Soda in 1-proz., besser noch Potasche in 10-proz. Lösung steigern die Empfindlichkeit bei Vorhandensein während der Belichtung, die Wirkung tritt aber auch ein, wenn man vor der Exposition das Alkali wieder auswäscht. Auch saure Lösung von Silbernitrat erzeugt Steigerung der Empfindlichkeit, wenn man das Silbersalz von der Exposition wieder auswäscht, ja, die sensibilisierende Wirkung ist dann sogar stärker, als wenn es während der Exposition zugegen ist. Baden der Platten in 1-proz. Hydrochinonlösung macht sie unempfindlicher; Auswaschen des Hydrochinons vor der Belichtung ist ohne Einfluß auf die Platte. Daß die kohlen-sauren Alkalien die Empfindlichkeit etwas stärker erhöhen, wenn sie bei der Belichtung zugegen bleiben, als wenn man sie vorher aus der Schicht entfernt, braucht nicht durch die Absorption der bei der Belichtung frei werdenden Bromspuren erklärt zu werden, da viele Vorgänge bei alkalischer Reaktion rascher verlaufen. (Phot. Korr. 1902. 39, 699.) f

### 17. Gewerbliche Mitteilungen.

#### Ein neuer Wasserstand.

Durch die untenstehend dargestellte Konstruktion wird einem schweren Übelstande im Kesselbetriebe in einer so gründlichen Weise abgeholfen, wie dies bisher durch keine andere Konstruktion erreicht wurde. Dieser Übelstand ist das so überaus lästige Tropfen, ganz besonders an den unteren Hahn- oder Ventilköpfen, sowie den Ablaufhähnen bezw. Ablaufventilen an Wasserstandszeigern. Wie aus der Figur ersichtlich, dient zur gleichzeitigen Bewegung der beiden, in ein Gehäuse eingeschlossenen Kükten für Dampf und Wasser nur ein über dem Wasserniveau angeordneter Handgriff. Die im Querschnitt dargestellte eigentümliche Form der beiden Küktenöffnungen, welche gegeneinander um 180° verstellbar sind, ermöglicht es, die Dampf- und Wasserwege zugleich oder einzeln zu öffnen und zu schließen, um also den Wasserstand in oder außer Betrieb setzen, sowie um prüfen zu können; ob der Dampf- bezw. Wasserkanal ungestört mit dem Kessel kommuniziert. Diese 4 Stellungen sind durch die Marken D (Dampf), W (Wasser), Z (Zu) und A (Auf) an der Skala von außen weithin kenntlich gemacht und durch einen mit dem Handgriffe verbundenen Zeiger leicht zu erzielen. Die Verbindung der beiden Kükten ermöglicht das Ausdehnen derselben in dem Gehäuse. Durch den unter Vermeidung einer Stopfbüchse erzielten dichten Abschluß des Wasserhahnes nach außen hin, sowie durch die Anordnung des Ablaufventiles für das Glasrohr am oberen Glaskopf, also über dem Wasserniveau, wird das eingangs erwähnte Tropfen ganz unmöglich gemacht und dadurch gleichzeitig ein reinlicher Betrieb, sowie ein dauernd ungestörtes Funktionieren des Apparates, also bedeutend erhöhte



Betriebssicherheit gewährleistet. In das Ablaufventil kann ein Röhrchen zum Abführen des Wassers eingelötet werden. Die Gesamtkonstruktion ist in Deutschland und in anderen Industriestaaten zum Patente angemeldet, und für die Anordnung des Ablauforganes über dem Wasserniveau ist der Rather Armaturenfabrik und Metallgießerei, G. m. b. H., Rath b. Düsseldorf, welche den Apparat im eigenen Betriebe seit nahezu einem Jahre ausprobiert hat und nunmehr fabriziert, der Musterschutz erteilt worden. — Durch die beschriebene Anordnung des Ablauforganes werden nicht nur dessen Dichtungsflächen geschont, sondern auch die am Glase haftenden Rückstände viel gründlicher entfernt, als dies bei den bisher üblichen Konstruktionen durch den Dampf geschieht, so daß der Wasserstand stets deutlich erkennbar ist.