

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 7. März 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 19.)

No. 4. 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).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Die metallische Natur des Wasserstoffs.

Von Geoffrey Martin.

Einesteils verhält sich bekanntlich Wasserstoff genau wie ein Metall in einer sehr großen Anzahl seiner chemischen Beziehungen, anderenteils gibt er ebenfalls entschieden nicht metallische Eigenschaften kund. Verf. möchte dieses zweifache Verhalten mit der schon von ihm ausgesprochenen Annahme¹⁾ in Zusammenhang bringen, daß eine hohe Temperatur die metallischen Eigenschaften des Wasserstoffs hervorgerufen sucht und umgekehrt eine niedrige Temperatur die nicht metallischen Eigenschaften, so daß, obgleich bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken Wasserstoff eine deutliche Neigung für die grundlegenden Eigenschaften eines Metalles zeigt, doch bei $-252,5^{\circ}$ (seinem Siedepunkte) seine metallischen Eigenschaften durchaus nicht gänzlich verschwinden. (Chem. News 1903. 87, 74.)

Die Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsperoxydes.

Von G. Bredig und J. H. Walton jr.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß eine Jodkaliumlösung auf Wasserstoffsperoxyd katalytisch wirkt, indem letzteres nach der Gleichung: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zerfällt und das Jodkalium nahezu völlig unverändert bleibt. Die Verf. haben diese Reaktion einer kinetischen Untersuchung unterzogen und teilen deren wichtigste Ergebnisse mit. Danach ist die Zersetzung des Wasserstoffsperoxydes unter dem katalytischen Einflusse von Jodiden eine Reaktion erster Ordnung, deren Geschwindigkeit der Konzentration des als Katalysator wirkenden Jod-Ions proportional ist. Der Zusatz von Stoffen, welche mit dem Jod-Ion Komplexe bilden, also namentlich von Alkali, verzögert die Reaktion. Weder Zusatz von Kaliumjodat noch -perjodat erhöht die genannte katalytische Wirkung, es wirkt also das Jodkalium nicht etwa infolge einer intermediären Jodat- oder Perjodatbildung. Das Freiwerden von Jod und Kalilauge in dem Gemische von Wasserstoffsperoxyd und Jodkalium macht die Bildung von unterjodiger Säure oder deren Salz möglich. Dieses bildet aber mit dem überschüssigen Wasserstoffsperoxyd sofort unmeßbar schnell die Jod-Ionen unter Abspaltung von Sauerstoffgas zurück. Damit ist die Form der von den Verf. aufgestellten kinetischen Gleichung in Übereinstimmung. Die Menge des in jedem Augenblicke vorhandenen Hypojodites ist relativ sehr klein. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 114.)

Eine wahrscheinliche Ursache für die verschiedenen Farben von Jodlösungen.

Von Arthur Lachman.

Eine bekannte Tatsache ist es, daß Lösungen von freiem Jod verschieden gefärbt sind, was in gewisser Hinsicht von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Trotz der erfolglosen Versuche von Gautier und Charpy, sowie von Krüß und Thiele, eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten des Jods zu finden, scheint es einen einfachen ursächlichen Zusammenhang zwischen dem chemischen Verhalten des Lösungsmittels und der Farbe der Jodlösungen zu geben. Diese Beziehung wurde oben genannten Autoren nicht sichtbar, weil sie in kritischen Fällen falsche Farben beobachteten, die mit den Verunreinigungen in den Lösungsmitteln zusammenhängen. Aus einer vom Verf. beigegebenen Tabelle läßt sich ersehen, daß Jodlösungen, wenn sie mit reinen Lösungsmitteln bereitet sind, nur zwei Farben haben, violett und braun, mit einer Ausnahme. Hiernach wird auch der Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution des Lösungsmittels klar: gesättigte Lösungsmittel geben nämlich violette, Lösungsmittel, welche einen ungesättigten Charakter haben, geben braune Lösungen. Zur ersten Klasse gehören Kohlenwasserstoffe, ihre Chloride und Bromide und Schwefelkohlenstoff, und auch seltenerweise die Nitroverbindungen. Alle anderen Sauerstoffverbindungen, soweit sie untersucht worden sind, geben braune Lösungen. Lösungsmittel, welche ferner braune Lösungen geben, sind die Alkohole, Äther, Ketone, Säuren und Ester, Nitrile und Nitrilbasen, Alkyl- und andere Jodide, sowie zweiwertige Schwefelverbindungen. In braunen Lösungen befindet sich das

Jod wahrscheinlich in einem Gleichgewichtszustande zwischen reiner Lösung und dem Additionsprodukt: $\text{Lösungsmittel} + \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{Lösungsmittel} + \text{J}_2)$, ganz ähnlich vielen Doppelsalzen oder den Chlor-Ionen im grünen Chromchloridhexahydrat. Violette Lösungen enthalten einfache Jodmolekeln. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 50.)

Über die anomale Zerstreung des Lichtes durch Chlorophyll.

Von G. B. De Toni und G. Gallerani.

Die von Kundt und Jubstard bemerkte und von den Verf. bestätigte anomale Dispersion einer alkoholischen Chlorophylllösung ist erkennbar zwischen den Fraunhoferschen Linien B und C (genauer zwischen λ 678 und 626). Die Verf. haben Untersuchungen angestellt, um festzustellen, welchem der Derivate des grünen Farbstoffes die anomale Dispersion zugeschrieben werden muß. Keine Anomalie war im Chlorophyll erkennbar. Die Anomalie hat ihren Sitz in der Benzollösung der Verbindung, welche Kraus mit dem Namen Cyanophyll bezeichnet. Cyanophyll, welches in Benzollösung eine kleine Menge Xanthophyll enthält, wurde aus *Elodea canadensis* nach der bekannten Methode von Kraus dargestellt. Die Verf. behalten sich vor, auf das Verhalten anderer Derivate des Chlorophylls, welches viele Analogien mit dem Blutfarbstoffe zu haben scheint, ihr Studium auszudehnen. Die Erscheinung der anomalen Dispersion des Chlorophylls wird noch bedeutsamer, weil ihre Lage sich genau in dem Teile des Spektrums zeigt, in dem die roten, vom Chlorophyll so begierig absorbierten Strahlen sich (nach Tschirch) in Wärme und chemische Energie umwandeln. Dies stimmt mit dem von Gallerani zuerst beobachteten Verhalten des Oxyhämoglobins überein, dessen anomale Dispersion er im Verhältnis zu der Menge und der Tierart, von der es stammte, studierte. (Atti dell'Ist. ven. d. sc., lett ed Arti 1902. 61, 103.)

Eine Untersuchung von Ammoniumsilberverbindungen in Lösung. Von W. R. Whitney und A. C. Melcher. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 69.)

Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Pyridinreihe. Von E. J. Constam und John White. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 1.)

Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen. Von G. Kraemer und C. Sarnow. (Chem. Industrie 1903. 26, 55.)

Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission (F. W. Clarke, K. Seubert, T. E. Thorpe). (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 5.)

Eine neue Form von Gaswaschflaschen und Absorptionsapparaten für die Elementaranalyse. Von J. Wetzel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 161.)

Zur Theorie des Verseifungsprozesses. Von J. Lewkowitsch. Polemik gegen Balbiano. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 175.)

Das Tropfengewicht und die Gestalt des Tropfens. Von C. Bühner. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 49.)

2. Anorganische Chemie.

Über Manganborat.

Von H. Endemann und John W. Paisley.

Manganborat wird fast ausschließlich als Trockenmittel für Öle verwendet, und es ist zu verwundern, daß dieser Handelsartikel daher keine einheitliche Zusammensetzung hat. Im Handel sind dem Manganborat gewöhnlich andere Substanzen beigemischt, wie Borax, Natriumsulfit oder organische Säuren, damit es sich hält und sich an der Luft nicht oxydiert. Ein genügend haltbares Manganborat besitzt die Formel $\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, es kann aber nicht direkt durch Fällung erhalten werden. Man muß zu feuchten Niederschlägen, denen es an Borsäure fehlt, so viel von dieser zugeben, wie die Theorie verlangt, und sie dann von selbst trocknen lassen. Solche Gemische bleiben beim Trocknen weiß (rosa), selbst noch beim Erhitzen auf 150°C . Sie sind absolut amorph, was nicht der Fall ist, wenn die Borsäure sich nicht chemisch gebunden hat. Beim Erhitzen mit etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohre entsteht eine körnige Masse, die der Zusammensetzung $\text{MnB}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei 120°C . verliert sie $2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz $\text{MnB}_4\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ nimmt in fein gemahlenem Zustande bei Berührung mit Wasser wieder $2\text{H}_2\text{O}$ auf und erhärtet dabei wie Gips. Beide hydratwasserhaltigen Salze geben ihr Mangan leicht an heiße Öle ab

¹⁾ Chem. News 1902. 86, 295.

und erzeugen so rasch trocknende Firnisse. Die geeignetste und billigste Methode zur Darstellung des Salzes besteht darin, daß man ein Manganborat von der ungefähren Zusammensetzung MnB_2O_4 niederschlägt, indem man eine Lösung von Manganchlorid und eine Boraxlösung verwendet, welcher so viel Natriumhydroxyd zugegeben worden ist, wie der Borax schon enthält, danach filtriert und rasch mit kaltem luftfreien Wasser auswäscht. In der Lösung werden die Borsäure und das Mangan bestimmt, und daraus ist leicht die Menge von Borsäure zu berechnen, welche der auf dem Filter zurückbleibenden Masse zugesetzt werden muß. Das Mangan im Niederschlage wird volumetrisch nach Volhards Methode bestimmt, während die Menge der Borsäure in der Lösung nach der Glycerinborsäuremethode festgestellt wird. (*Amer. Chem. Journ.* 1903. 29, 68.) γ

Das Titansesquioxyd und dessen Salze als Reduktionsmittel.

Von Edmund Knecht.

Statt des Zinnchlorürs läßt sich recht gut auch das Titantrichlorid, $TiCl_3$, als Reduktionsmittel verwenden. Eine Lösung von ganz reinem Titantrichlorid läßt sich durch Auflösen von reinem, granuliertem Zinn in der wässerigen, stark salzsäurehaltigen Titantrichloridlösung in kurzer Zeit herstellen. Noch bequemer ist aber die seit kurzem in den Handel kommende konzentrierte Lösung, die fabrikmäßig durch Elektrolyse hergestellt wird. Durch Einengen dieser Lösung im Vakuum erhält man schön violette Krystallnadeln, die an feuchter Luft rauchen und beim längeren Stehen zerfließen. Als Reduktionsmittel ist das Titantrichlorid dem Zinnchlorür hinsichtlich Energie weit überlegen. Schweflige Säure wird zu Schwefel reduziert, als Zwischenprodukt entsteht in beträchtlicher Menge freie hydroschweflige Säure; Cuprisulfat wird sofort zu Cuprosalz, bei Überschuß des Trichlorids weiter zu metallischem Kupfer reduziert, Ferrisalz quantitativ und schon in der Kälte zu Ferrosalz. Für die Reduktion von organischen Substanzen ist das Titantrichlorid ebenfalls von Interesse: Nitrokörper werden zu Aminen reduziert, Azofarbstoffe sofort entfärbt, ungesättigte Verbindungen der Fettreihe leicht in die entsprechenden gesättigten Verbindungen übergeführt. — Das Titansesquisulfat, welches ebenfalls elektrolytisch gewonnen wird und als Natriumsulfat-Doppelsalz in den Handel kommt, besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Trichlorid, ist aber in Alkohol nicht löslich, was seine Anwendung zur Reduktion organischer Körper beschränkt. Das Titansesquioxyd selbst bezw. dessen Hydrat läßt sich leicht aus dem entsprechenden Trichlorid durch Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung ausfällen. Man hat darin ein bequemes Mittel an der Hand, Reduktionen in neutraler oder in ammoniakalischer Lösung auszuführen, ohne daß nur Spuren des Reduktionsmittels in Lösung gehen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 166.) β

Beitrag zur Kenntnis der Kupfer-Cadmiumlegierungen.

Von P. Denso.

Da neuerdings die aus geschmolzenen Metallen sich abscheidenden Verbindungen der Metalle miteinander als Analoga krystallwasserhaltiger Verbindungen aufgefaßt werden, Kupfer und Cadmium aber eine große Neigung sich miteinander zu verbinden zeigen, so unternahm es Verf., zu untersuchen, in welcher Verbindung mit dem Lösungsmittel sich Kupfer aus einer Lösung in überschüssigem geschmolzenen Cadmium abscheidet. Es ergab sich, daß das Kupfer aus Kupfer-Cadmiumlegierungen von 1—10 Proz. Kupfergehalt stets in Gestalt der Verbindung $CuCd_3$ krystallisiert. Da diese nur 15,85 Proz. Kupfer enthält, so können kupferreichere Kupfer-Cadmiumlegierungen kein freies Cadmium mehr enthalten, sondern werden Gemenge verschiedener Kupfer-Cadmiumlegierungen darstellen, deren cadmiumreichste $CuCd_3$ ist. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt wesentlich höher als die Verdampfungstemperatur des Cadmiums. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 135.) d

Über ein Doppelsalz des Jodsilbers.

Von D. Strömholm.

Beim Behandeln von Lösungen des Tetraäthylammoniumjodids mit Silbersalzen erhält man einen weißen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag des Doppelsalzes $(C_2H_5)_4NJ + 2AgJ$. Dieses unterscheidet sich von den früher beschriebenen Doppelsalzen des Jodsilbers durch seine Beständigkeit, wie auch durch seinen hohen Gehalt an Jodsilber. Zur Reindarstellung wurde eine Lösung von Tetraäthylammoniumjodid mit etwa der Hälfte der zur völligen Umsetzung berechneten Menge Silbernitrat versetzt, der Niederschlag abgesogen und auf Ton getrocknet; nach dem Waschen mit einer 1,5-proz. Lösung von Tetraäthylammoniumjodid war das Doppelsalz nahezu rein. Beim Erhitzen war das Salz noch bei 215° rein weiß und ungeschmolzen, dann zeigten sich Anzeichen einer Sinterung, bei 225—230° schmolz es zu einer lichtgelben Flüssigkeit unter Blasenwerfen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 142.) β

Über gemischte Platophosphinaminverbindungen.

Von Peter Klason und J. Wanselin.

Bei der Einwirkung von Triäthylphosphin (2 Mol.) auf Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) bilden sich, wie Cahours und Gal längst gezeigt haben, zwei isomere Verbindungen: die eine ist gelb, in Äther

löslich, die andere weiß, in Äther unlöslich. Die gelbe Verbindung ist wenig stabil und geht schon bei gelinder Wärme in die weiße über. Daß der symmetrische Bau der weißen Verbindung zukommt, geht daraus hervor, daß es diese ist, welche aus dem Platotetraäthylphosphinchlorür entsteht, und daß sie mit Phenylsulfhydrat Platotriäthylphosphinphenylmercaptid $Pt \left\langle \begin{matrix} P(C_2H_5)_3 \cdot SC_6H_5 \\ P(C_2H_5)_3 \cdot SC_6H_5 \end{matrix} \right\rangle$ gibt. Verf. nennt daher die gelbe Verbindung α -Platotriäthylphosphinchlorür $(C_2H_5)_3P = Pt \left\langle \begin{matrix} P(C_2H_5)_3 \cdot Cl \\ P(C_2H_5)_3 \cdot Cl \end{matrix} \right\rangle$, die weiße aber β -Platotriäthylphosphinchlorür $Pt \left\langle \begin{matrix} P(C_2H_5)_3 \cdot Cl \\ P(C_2H_5)_3 \cdot Cl \end{matrix} \right\rangle$. Nur diese letztere ist so beständig, daß sie mit unveränderter Atomlagerung in andere Verbindungen übergeht, wenigstens geht die α -Form bei der Aufnahme von Ammoniak in die β -Form über. Es ist nun zu erwarten, daß β -Platoäthylphosphinchlorür 2 Mol. Ammoniak und ebenso Platoamminchlorür 2 Mol. Triäthylphosphin aufzunehmen vermag. Entweder sind nun die so entstandenen Verbindungen tautomere, wie die entsprechenden Platoamminpyridinverbindungen, oder es existieren beide, so daß Platoammintriäthylphosphinchlorür völlig von Platotriäthylphosphinamminchlorür verschieden ist. Der Versuch hat nun gezeigt, daß man hier zwei voneinander wohl getrennte Verbindungen vor sich hat, aber daß die letzte Verbindung allmählich in die erste übergeht. (*Journ. prakt. Chem.* 1903. 67, 41.) δ

Zu den Mitteilungen der Herren Ruff und Plato über die Gewinnung des Calciums. Von W. Borchers und L. Stockem²⁾. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 17.)

Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniake. Von Alf. Werner. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 147.)

Über die Konstitution der Platinammoniakverbindungen. Von Peter Klason. (*Journ. prakt. Chem.* 1903. 67, 1.)

3. Organische Chemie.

Synthese des *d*-Glykosamins.

Von Emil Fischer und Hermann Leuchs.

Die Verf. haben kürzlich³⁾ mitgeteilt, daß die natürliche *l*-Arabinose durch Behandlung mit Ammoniak und Blausäure in *l*-Glykosaminsäure, d. h. den optischen Antipoden derjenigen Oxyaminosäure, die aus Glykosamin durch Oxydation mit Brom und Wasser entsteht, verwandelt werden kann. Denselben Versuch haben sie jetzt mit der *d*-Arabinose ausgeführt und hierbei die *d*-Glykosaminsäure erhalten. Wie bereits a. a. O. bemerkt ist, läßt sich letztere auf einem kleinen Umwege durch Reduktion in *d*-Glykosamin verwandeln, und es ist nun möglich, vom Traubenzucker über die *d*-Arabinose zum *d*-Glykosamin zu gelangen, womit dessen Gesamtsynthese verwirklicht wird. — Dem Glykosamin geben die Verf. jetzt folgende Konfigurationsformel: d. h. es ist zu betrachten als ein Derivat des Traubenzuckers oder der $CH_2(OH) \cdot \overset{H}{C} - \overset{H}{C} - \overset{OH}{C} \cdot CH(NH_2) \cdot COH$, *d*-Mannose, in welcher das in der α -Stellung befindliche Hydroxyl durch Amid ersetzt ist. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 24.) β

Über die β, δ -Dimethylsorbinsäure. I.

Von Hans Rupe und Walther Lotz.

Durch Einwirkung von Bromessigester und Zink auf Mesityloxyd und Verseifung des entstandenen Äthylesters erhielten die Verf. die β, δ -Dimethylsorbinsäure in feinen, weißen Nadeln oder großen prächtigen Tafeln; sie schmilzt bei 93°. Bei der Behandlung der Säure mit Natriumamalgam erhält man die entsprechende β, δ -Dimethylhydrosorbinsäure: farbloses Öl, das unter 11,5 mm Druck bei 115—117°, unter 14 mm Druck bei 119—120° siedet. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 15.) β

Triphenylessigsäure aus Diphenylchloroessigsäure.

Von A. Bistrzycki und C. Herbst.

Wie die Verf. gefunden haben, ist die Triphenylessigsäure von der Benzilsäure aus indirekt unschwer zugänglich, indem letztere durch gelindes Erwärmen (nicht Kochen) mit Phosphoroxchlorid zunächst in die (bis jetzt noch nicht beschriebene) Diphenylchloroessigsäure, $(C_6H_5)_2CCl \cdot CO_2H$, (Schmp. 118—119°) übergeführt und diese dann mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert wird. Die Ausbeute an reiner Triphenylessigsäure (Schmp. 264°) betrug nach diesem Verfahren etwa 25 Proz. der theoretischen Menge. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 145.) β

Über Lichesterinsäure.

Von R. Böhme.

Die Angaben der verschiedenen Forscher über die Lichesterinsäure weichen sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung voneinander ab, als auch in der Richtung, daß O. Hesse⁴⁾ 3 verschiedene, α -, β - und γ -Lichesterinsäuren unterscheiden zu können glaubt. Verf. hat nunmehr

²⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 31.

³⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3787; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 339.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 1900. 62, 344.

größere Mengen der Säure aus Lichen islandicus dargestellt und sie von neuem eingehend untersucht. Ihm zufolge hat die Lichesterinsäure die Formel $C_{19}H_{32}O_4$, wie sie seinerzeit von Sinnhold⁵⁾ angegeben wurde. Es gibt nur eine Lichesterinsäure, dieselbe schmilzt bei 124–125°, ist

eine Lactonsäure und hat die Strukturformel: $C_{14}H_{27}-CH-CH_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CO$.

Beim Erhitzen im Vakuum spaltet sie 1 CO_2 aus dem Carboxyl ab und geht in das Lichesteryl-Lacton über: $C_{14}H_{27}-CH-CH_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-CO$.

Bei der Behandlung der Lichesterinsäure mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von rotem Phosphor entsteht unter Abspaltung von 1 CO_2 aus der Carboxylgruppe ein flüssiges, jodhaltiges Produkt, aus welchem nach der Reduktion eine Iso-Stearinsäure und ein gesättigter Kohlenwasserstoff, vermutlich $C_{18}H_{38}$, isoliert wurden. Die vom Verf. als λ -Iso-Stearinsäure bezeichnete Säure schmilzt bei 49,5–50,5°, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Äther, Alkohol, Benzol usw. leicht löslich. (Arch. Pharm. 1903. 241, 1.)

Darstellung der Dinitrophenole und

Dinitranisole und einige ihrer physikalischen Eigenschaften.

Von A. Holleman und G. Wilhelmy.

Um die beim Nitrieren von *o*-Nitrophenol entstehenden α -(OH:NO₂:NO₂ = 1:2:4)- und β -(OH:NO₂:NO₂ = 1:2:6)-Dinitrophenole voneinander zu trennen, versetzt Verf. das Reaktionsprodukt von 100 g Nitrophenol mit 1 1/2 l heißem Wasser und allmählich mit etwa 50 g Kaliumcarbonat und hierauf mit 22,5 g Chlorbaryum, wobei fast ausschließlich das Baryumsalz der β -Verbindung ausgeschieden wird, welches man durch Zerlegen mit Kaliumcarbonat und Umkrystallisieren reinigen und durch Zersetzen mit Salzsäure gewinnen kann. Die Lösung, welche das α -Dinitrophenol enthält, wird nach der Abscheidung des Baryums vorsichtig eingedampft und die hinterbleibende Krystallmasse nach wiederholtem Umkrystallisieren mit Salzsäure zerlegt. Die bei der Einwirkung von Salpetersäure von 1,225 spez. Gewicht auf *m*-Nitrophenol sich bildenden γ -(OH:NO₂:NO₂ = 1:3:6)-, δ -(OH:NO₂:NO₂ = 1:3:4)- und ϵ -(OH:NO₂:NO₂ = 1:3:2)-Dinitrophenole lassen sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Eisessig isolieren. Reibt man das Reaktionsprodukt mit 97-proz. Alkohol an, so bleibt das γ -Dinitrophenol fast rein zurück. Wird der beim Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterbleibende Rückstand mit siedendem Benzol behandelt, so gehen die δ - und ϵ -Verbindung in Lösung, beim Abkühlen krystallisiert jedoch das δ -Dinitrophenol aus. Die das ϵ - und noch etwas γ -Dinitrophenol enthaltende Benzollösung destilliert man und behandelt den von Benzol vollständig befreiten Rückstand mit Eisessig bei 25°. Der beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende Rückstand wird noch einmal mit Alkohol angerieben, um die γ -Verbindung vollständig zu entfernen, und das ϵ -Dinitrophenol aus Eisessig umkrystallisiert. Das δ -Dinitrophenol kann nach Lobry de Bruyn aus dem entsprechenden Anisol gewonnen werden. — Das α -Dinitranisol läßt sich aus dem Chlor-dinitrobenzol (1:2:4) durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung erhalten. Die β -, γ -, δ - und ϵ -Dinitranisole werden am besten aus den Silbersalzen der entsprechenden Phenole durch Behandlung mit Methyljodid dargestellt. Zur Darstellung des δ -Dinitranisols läßt man nach Lobry de Bruyn auf symmetrisches Trinitrobenzol Natriummethylat einwirken. In den verschiedenen Dinitrophenolen wurde das elektrische Leitungsvermögen bestimmt und hierbei beobachtet, daß die gefundenen Werte viel größer als die berechneten sind. Gleichzeitig mit den drei Nitrophenolen ausgeführte Versuche zeigten, daß das *o*-Nitrophenol eine etwas größere Ionisierungskonstante als die *para*-Verbindung aufweist, während die Konstante des *m*-Nitrophenols außerordentlich niedrig im Vergleich zu denjenigen seiner beiden Isomeren ist. Aus der vom Verf. ausgeführten Bestimmung der spezifischen Gewichte der verschiedenen Dinitranisole ergibt sich, daß die Übereinstimmung der spezifischen Gewichte isomerer Körper nur eine annähernde sein kann, und daß diejenigen Dinitranisole, bei welchen die substituierenden Gruppen benachbart sind, die niedrigsten spezifischen Gewichte zeigen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 432.)

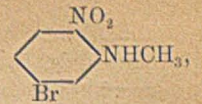
Die Einwirkung von Brom und

Salpetersäure auf einige Derivate des Methyl- und Äthylanilins.

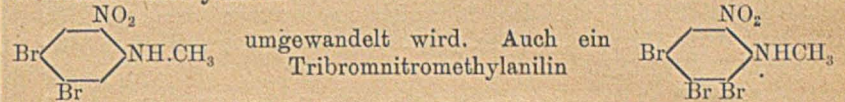
Von J. Blanksma.

Erhitzt man Bromdinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade, so entsteht das schon von Körner erhaltene Bromnitroanilin (-5,2,1). Das Brom wird in diesem Körper selbst beim Erhitzen auf 180° nicht durch die Amidogruppe ersetzt, es muß daher die vorhandene NH_2 -Gruppe den Einfluß der NO_2 -Gruppe abschwächen. Wirkt auf das Bromnitroanilin Brom in essigsaurer Lösung ein, so bildet sich das bei 204° schmelzende Dibromnitroanilin (-4,5,2,1), welches Schiff

aus Dibromnitrobenzol (-1,2,4,5) erhalten hat. Unter weiterer Einwirkung von Brom geht das Dibromnitroanilin in das Tribromnitroanilin (-4,5,6,2,1) über. Wird Bromdinitrobenzol mit 2 Mol. Methylamin erhitzt, so erhält man das Bromdinitromethylanilin



welches bei 115° schmilzt, und das durch Brom in essigsaurer Lösung in das aus orangefarbigen Krystallen bestehende, bei 165° schmelzende Dibromdinitromethylanilin



umgewandelt wird. Auch ein Tribromdinitromethylanilin läßt sich durch weitere Einwirkung von Brom aus dem Dibromsubstitutionsprodukte darstellen. Löst man das Dibromdinitromethylanilin in Salpetersäure von 1,52 spez. Gewicht, so erhält man beim Verdünnen der Lösung mit Wasser farblose Krystalle des Dibromdinitrophenylmethylnitramins

dessen Schmelzpunkt bei 140° liegt. Wirkt auf diesen Körper Methylamin in alkoholischer Lösung ein, so wird ein Atom Brom durch $NHCH_3$ ersetzt, und es entsteht das Bromdinitromethylamidophenylmethylnitramin

welches gelbe, bei 179° schmelzende Krystalle bildet. Wird dieses Nitramin in Salpetersäure von 1,52 spezifischem Gewichte gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so erhält man das Bromdinitrophenylendimethyldinitramin

als farblose Krystalle, welche bei 173° schmelzen. Analog wie Methylamin wirkt Äthylamin auf Bromdinitrobenzol ein, d. h. es entsteht Bromnitroäthylanilin, welches durch Brom in das Di- bzw. Tribromsubstitutionsprodukt umgewandelt wird. Unter Einwirkung von Salpetersäure liefert das Dibromnitroäthylanilin ein Dibromdinitrophenyläthylnitramin.

Die Einführung von Brom bzw. NO_2 -Gruppen gelingt bei den oben beschriebenen Körpern so leicht, weil die Gruppen $NHCH_3$ und NHC_2H_5 direkt an den Benzolkern gebunden sind. Im Gegensatz hierzu bleibt in dem Benzomethylamid, in welchem sich die $NHCH_3$ -Gruppe in der Seitenkette befindet, bei der Einwirkung von Salpetersäure das Wasserstoffatom der $NHCH_3$ -Gruppe intakt, denn bei dieser Reaktion entsteht *m*-Nitrobenzomethylamid. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 413.)

Die Einführung von Brom bzw. NO_2 -Gruppen gelingt bei den oben beschriebenen Körpern so leicht, weil die Gruppen $NHCH_3$ und NHC_2H_5 direkt an den Benzolkern gebunden sind. Im Gegensatz hierzu bleibt in dem Benzomethylamid, in welchem sich die $NHCH_3$ -Gruppe in der Seitenkette befindet, bei der Einwirkung von Salpetersäure das Wasserstoffatom der $NHCH_3$ -Gruppe intakt, denn bei dieser Reaktion entsteht *m*-Nitrobenzomethylamid. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 413.)

Die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf einige Derivate des Benzylanilins.

Von J. Blanksma.

Läßt man auf das 4-Nitro-*p*-nitrobenzylanilin, welches beim Erhitzen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit *p*-Nitranilin entsteht, Salpetersäure von 1,52 spez. Gewicht einwirken, so bildet sich das Trinitrophenyl-*p*-nitrobenzylnitramin: 2,4,6-(NO_2)₃. C_6H_2 .N.NO₂. CH_2 . C_6H_4 NO₂. Unter Einwirkung von Brom liefert das 4-Nitro-*p*-nitrobenzylanilin das Bromnitro-*p*-nitrobenzylanilin

NO_2 -- NH . CH_2 . C_6H_4 NO₂. Dieser Körper

wird beim Lösen in Salpetersäure nitriert, wobei das Bromdinitrophenyl-*p*-nitrobenzylnitramin entsteht. In ganz analoger Weise wie das *p*-Nitranilin setzt sich das *o*-Nitranilin, sowie das *m*-Nitranilin mit dem *p*-Nitrobenzylchlorid um. Die hierbei gebildeten Nitronitrobenzylaniline nehmen leicht Brom auf. Es verhalten sich somit die Derivate des Benzylanilins Brom und Salpetersäure gegenüber ganz analog wie die Derivate des Methyl- und Äthylanilins. Während die drei in ortho- und para-Stellung befindlichen Wasserstoffatome der Derivate des Methyl-, Äthyl- und Benzylanilins leicht durch Brom und die NO_2 -Gruppe ersetzt werden können, sind in diesen Körpern nur noch zwei Atome Wasserstoff durch andere Gruppen ersetzbar, wenn man die beiden Wasserstoffatome der an Stickstoff gebundenen CH_2 -Gruppe durch Sauerstoff substituiert. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 428.)

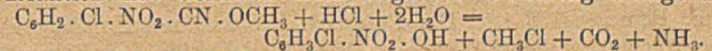
entsteht. In ganz analoger Weise wie das *p*-Nitranilin setzt sich das *o*-Nitranilin, sowie das *m*-Nitranilin mit dem *p*-Nitrobenzylchlorid um. Die hierbei gebildeten Nitronitrobenzylaniline nehmen leicht Brom auf. Es verhalten sich somit die Derivate des Benzylanilins Brom und Salpetersäure gegenüber ganz analog wie die Derivate des Methyl- und Äthylanilins. Während die drei in ortho- und para-Stellung befindlichen Wasserstoffatome der Derivate des Methyl-, Äthyl- und Benzylanilins leicht durch Brom und die NO_2 -Gruppe ersetzt werden können, sind in diesen Körpern nur noch zwei Atome Wasserstoff durch andere Gruppen ersetzbar, wenn man die beiden Wasserstoffatome der an Stickstoff gebundenen CH_2 -Gruppe durch Sauerstoff substituiert. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 428.)

entsteht. In ganz analoger Weise wie das *p*-Nitranilin setzt sich das *o*-Nitranilin, sowie das *m*-Nitranilin mit dem *p*-Nitrobenzylchlorid um. Die hierbei gebildeten Nitronitrobenzylaniline nehmen leicht Brom auf. Es verhalten sich somit die Derivate des Benzylanilins Brom und Salpetersäure gegenüber ganz analog wie die Derivate des Methyl- und Äthylanilins. Während die drei in ortho- und para-Stellung befindlichen Wasserstoffatome der Derivate des Methyl-, Äthyl- und Benzylanilins leicht durch Brom und die NO_2 -Gruppe ersetzt werden können, sind in diesen Körpern nur noch zwei Atome Wasserstoff durch andere Gruppen ersetzbar, wenn man die beiden Wasserstoffatome der an Stickstoff gebundenen CH_2 -Gruppe durch Sauerstoff substituiert. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 428.)

Die Konstitution des Oxyäthylchlornitrobenzonitrils.

Von J. Blanksma.

Beim Erhitzen des Oxymethyl- bzw. des Oxyäthylchlornitrobenzonitrils, welches von Heteren durch Einwirkung von Cyankalium auf Chlordinitrobenzol (-1,2,4) in methyl- bzw. äthylalkoholischer Lösung erhalten hat, mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre entstehen Kohlen-säure, Methylchlorid bzw. Äthylchlorid, Ammoniak und Chlornitrophenol. Die Reaktion hat demnach nach folgender Gleichung stattgefunden:



Das isolierte Chlornitrophenol schmilzt bei 126° und ist daher das Isomere 4,3,1. Hiernach muß das Oxymethylchlornitrobenzonitril die

Strukturformel besitzen. Läßt man auf das Oxyäthylchlornitrobenzonitril eine Mischung von Salpetersäure und Schwefel-

⁵⁾ Arch. Pharm. 1898. 236, 504.

säure einwirken, so erhält man das Oxyäthylchloridnitrobenzonitril in gelben, bei 65° schmelzenden Krystallen, welche durch alkoholisches Ammoniak in das Oxyäthylchloramidnitrobenzonitril (-1,4,3,6,2) umgewandelt wird. Natriumsulfid führt das Oxyäthylchloridnitrobenzonitril unter Bildung von Natriumnitrit in ein Sulfid über, welches jedoch bei der Einwirkung von Salpetersäure kein Sulfon liefert. Es muß demnach das Chlor bezüglich Umwandlung der Sulfide in Sulfone denselben schützenden Einfluß auf das Schwefelatom ausüben, wie die NO₂-, CN- und CH₃-Gruppen. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 424.) *st*

Eine Synthese aromatischer Nitrile aus Benzolkohlenwasserstoffen, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid.

Von Roland Scholl.

Bringt man Benzol mit Knallquecksilber und käuflichem Aluminiumchlorid zur Reaktion, so erhält man ein Gemisch von Synbenzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd neben kleinen Mengen von Benzamid. Wie Verf. schon früher⁶⁾ ermittelt hat, erhält man Benzaldoxim in einer Ausbeute von etwa 70 Proz. der Theorie, auf das in Reaktion tretende Knallquecksilber berechnet, wenn man Knallquecksilber unter Benzol bei 40–45° mit einer innigen Mischung von sublimiertem Aluminiumchlorid mit krystallwasserhaltigem Chlorid (AlCl₃·6H₂O) und Aluminiumhydroxyd zusammenbringt. Andererseits hat sich weiter feststellen lassen, daß die Ausbeute an Nitril dann ihren höchsten Wert, nämlich an 80 Proz. der auf das angewandte Knallquecksilber berechneten theoretischen Menge erreicht, wenn man Benzol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid in umgekehrter Reihenfolge zur Reaktion bringt wie bei der Synthese von Aldoximen, also das Aluminiumchlorid mit Benzol überschichtet und dann das Knallquecksilber in kleinen Portionen einträgt, wenn man mit anderen Worten bei einem steten Überschuß von Aluminiumchlorid arbeitet. — Verf. hat diese Reaktion mit Benzol und Toluol durchgeführt, doch gilt sie auch für die höheren Homologen; nur wird die synthetische Bedeutung der Reaktion dadurch vermindert, daß bei den Benzolhomologen ortho- und para-Derivate nebeneinander entstehen und infolge des geringen Unterschiedes in den Siedepunkten nur schwer getrennt werden können. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 10.) *β*

Über die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf Phenole und aromatische Amine.

Von O. Hinsberg.

Vor einigen Jahren hat Verf. mitgeteilt, daß sich Benzolsulfinsäure mit den *o*- und *p*-Chinonen und solchen Körpern, welche chinoide Struktur haben, zu Derivaten des Diphenylsulfons vereinigt. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, reagiert die Benzolsulfinsäure auch mit den einfachsten aromatischen Verbindungen — Phenolen und Aminen — in glatter Weise. Erwärmt man z. B. Phenol mit 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure auf dem Wasserbade, so bildet sich im wesentlichen das Oxydiphenylsulfid:

1. $2C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$.
Ähnlich wie Phenol verhalten sich viele seiner Derivate, Salicylsäure, Guaajakol usw., auch die Naphthole scheinen analog zu reagieren. Ganz andere Resultate erhält man, wenn man *o*- oder *p*-Dioxybenzol (sowie deren Derivate) mit Benzolsulfinsäure erwärmt. Die Reaktion verläuft hier unter Bildung von Sulfonen:

2. $3C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5 + 2H_2O$.
Auch die aromatischen Amine reagieren leicht beim Zusammenschmelzen mit Benzolsulfinsäure. So erhält man aus letzterer und überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade *p*-Amidodiphenylsulfoxyd:

3. $C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O$.

Ersetzt man das Anilin durch sein Chlorhydrat, so resultiert im wesentlichen das *p*-Amidodiphenylsulfid:

4. $2C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5 \cdot HCl + H_2O$.
Verf. bespricht den inneren Verlauf dieser Reaktionen, soweit er bisher aufgeklärt ist, sowie die einzelnen erhaltenen Körper näher. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 107.) *β*

Zu unserem Aufsatz:

Über eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen.

Von Joachim Biehringer und Albert Busch.

Die Verf. berichtigen ihre frühere Mitteilung⁷⁾ dahin, daß bei der Reaktion zwischen Diazobenzolchlorid und Benzoylchlorid bei Anwesenheit von Kupferpulver sich keine Hydrazoverbindung bildet, und daß das Produkt, welches sie als Dibenzoylhydrazobenzol ansprechen zu müssen glaubten, Benzanilid ist. Die Produkte, die aus den Homologen des Diazobenzolchlorids, dem *o*- und *p*-Diazotoluolchlorid, bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Kupferpulver, neben den Chlortoluolen, erhalten waren, erwiesen sich ebenfalls als die entsprechenden Benztoluide. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 135.) *β*

Über ein bei der Darstellung von α -Stilbazol sich bildendes Nebenprodukt.

Von A. Ladenburg.

Bei der Darstellung von α -Stilbazol in größerem Maßstabe (aus Benzaldehyd und α -Pikolin unter Zusatz von Chlorzink) erhielt Verf. als Nebenprodukt einen schneeweißen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol sehr schwer, in Eisessig sehr leicht löslichen Körper vom Schmp. 164°, der besonders in konzentrierter Benzollösung violette Fluoreszenz zeigt. Wahrscheinlich kommt dieser Base die folgende Formel zu:

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N$
 \diagdown \diagup
 $CH \cdot C_6H_5$
Es wäre demnach ein Diphenylpyridyltrimethylen. Einige Derivate (salzsaures Salz, Nitroprodukte) wurden dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 118.) *β*

Beitrag zur Kenntnis des Katechins.

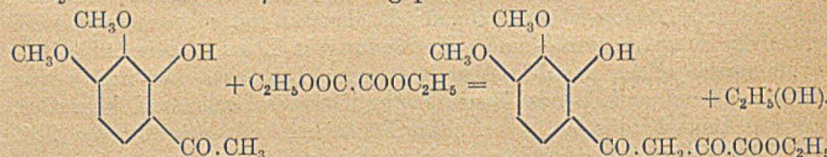
Von Robert Clauser.

Verf. hat — anfangs mit Hofrat von Perger — sich mit dem Katechin näher beschäftigt, welches er erhielt durch Extraktion von Würfelkatechu mit Äther, Verdampfen des letzteren und Reinigen des Rohkatechins mit siedendem Wasser. Er hat festgestellt, daß die von Liebermann und Tauchert aufgestellte Katechinformel der genauen Nachprüfung nicht standzuhalten vermochte, da bei der Acetylierung eine höher acetylierte Verbindung entsteht, als der Liebermann-Tauchertschen Formel entspricht. Bei der Ermittlung des Krystallwassergehaltes ergab sich folgendes: Dem lufttrockenen Katechin vom Schmp. 96° kommt die Formel $C_{16}H_{14}O_6 + 4H_2O$ zu. Im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur entweichen 3 H₂O; die zurückbleibende Verbindung $C_{16}H_{14}O_6 + H_2O$ schmilzt bei 176°. Die letzte Krystallwassermolekel entweicht bei 100°; das krystallwasserfreie Katechin schmilzt bei 210°. — Ein krystallisiertes Methyläther des Katechins konnte bei der Alkylierung mit Jodmethyl nicht erhalten werden. Katechin kondensiert sich in wässriger Lösung bei Gegenwart von Spuren von Salzsäure leicht und quantitativ mit Formaldehyd. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 101.) *β*

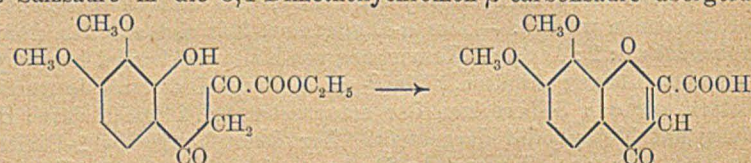
Synthese des 3,4-Dioxychromons.

Von E. David und St. v. Kostanecki.

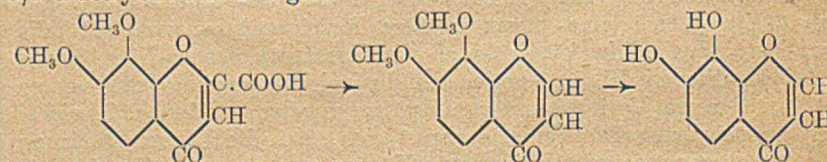
Auf analogem Wege, wie v. Kostanecki, Paul und Tambor das 3-Oxychromon synthetisch erhalten haben, ist den Verf. die Darstellung des 3,4-Dioxychromons gelungen. Gallacetophenondimethyläther wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Oxalsäure-diäthylester zu einem β -Diketon gepaart:



Der entstandene 3,4-Dimethoxy-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester wurde nicht isoliert, sondern durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in die 3,4-Dimethoxychromon- β -carbonsäure übergeführt:



Die 3,4-Dimethoxychromon- β -carbonsäure verliert bei der Destillation Kohlendioxyd und liefert das 3,4-Dimethoxychromon, welches letzteres sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entalkylieren läßt und das 3,4-Dioxychromon ergibt:



Das 3,4-Dioxychromon krystallisiert aus heißem Wasser in langen, glänzenden, weißen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Dieses entweicht beim Trocknen an der Luft, bis nach mehreren Tagen die wasserfreie Substanz (Schmp. 262°) zurückbleibt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 125.) *β*

Beiträge zur Kenntnis der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole.

Von J. Gadamer und T. Amenomiya.

Atractylol, C₁₅H₂₆O, ist ein Sesquiterpenalkohol aus der Wurzel der in Japan einheimischen Komposite *Atractylis ovata*, wird erhalten durch Destillation der Wurzel mit Wasserdampf als krystallinisch erstarrendes Öl. Das reine Atractylol bildet lockere, weiche Krystallnadeln von eigenartigem Geruche und bitterem Geschmacke. Es schmilzt bei 59°, siedet bei 290–292° und ist optisch inaktiv. Die weitere Untersuchung ergab, daß es als tertiärer Alkohol zu betrachten ist. — Atractylen, C₁₅H₂₄, wird erhalten durch Behandlung von Atractylol mit wasserentziehenden Agentien. Diente als solches Monokaliumsulfat, so

⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3492; Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 1.

⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 171.

wurde Atractylen vom Siedep. 125—126° und vom spez. Gew. 0,9101 erhalten. Auf anderem Wege dargestellt, nämlich durch Erwärmung von Atractylendichlorhydrat — erhalten bei der Behandlung der ätherischen Lösung des Atractylols mit Chlorwasserstoff — mit Anilin auf dem Wasserbade, wurde ein polymerisiertes Atractylen vom ungefähren Siedep. 141° und vom spez. Gew. 0,9267 erhalten. — Patchoulialkohol, $C_{15}H_{25}OH$, ein Bestandteil des Patchouliöles, ist schon länger bekannt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten ihn die Verf. in farblosen, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 56°. Er siedet nicht unzersetzt, liefert dabei Patchoulen, $C_{15}H_{24}$. Die Verf. schließen sich der Ansicht Wallachs an, daß der Patchoulialkohol als ein tertiärer zu betrachten ist. — Guajakol, $C_{15}H_{25}OH$, oder Champacol kommt im Guajak- und Champacaholz vor. Rein erhalten aus dem Rohprodukte des Handels bildet es schöne, bei 91° schmelzende, linksdrehende, prismatische Krystalle. Guajen, $C_{15}H_{24}$, wurde daraus erhalten durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat; es siedet bei 123—124°, frisch destilliert ist es geruchlos, wird aber beim Aufbewahren schwach wohlriechend, dreht links. (Arch. Pharm. 1903. 241, 22.)

Die Spaltung des Yohimbins durch Alkali.

Von L. Spiegel.

Bei der Spaltung des Yohimbins durch Kali erhielt Verf. eine mit Basen und mit Säuren Salze bildende Substanz, die bei 257—260° unter Zersetzung schmilzt, aber schon von etwa 230° an Sinterung zeigt. Da diese unter Abspaltung von Methylalkohol sich bildet, also offenbar die Methoxylgruppe des Yohimbins in die Hydroxylgruppe verwandelt wird, bezeichnet Verf. den neuen Körper vorläufig als „Noryohimbin“; es handelt sich allem Anscheine nach um eine echte Säure. Den Analysenergebnissen nach kommt dem Noryohimbin höchst wahrscheinlich die Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ zu. Hieraus würde für das Yohimbin die Formel $C_{21}H_{28}N_2O_4$ folgen; da diese aber mit den Analysen früherer Derivate nicht in Einklang zu bringen ist, hat Verf. eine gründliche Nachprüfung des gesamten experimentellen Materiales für geboten erachtet und bereits begonnen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 169.)

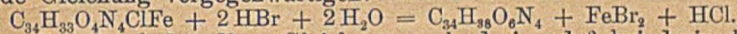
Untersuchungen über das Mesoporphyrin.

Von Jean Zaleski.

Vorliegende Arbeit bildet in gewisser Hinsicht die Fortsetzung der Untersuchungen über den Blutfarbstoff, welche von M. Nencki wieder aufgenommen worden waren und vom Verf. fortgesetzt wurden. Die Ergebnisse sämtlicher Beobachtungen führen zu folgender chemischer Zusammensetzung der untersuchten Körper:

- $C_{34}H_{38}O_4N_4 \cdot 2HCl$, salzsaures Mesoporphyrin;
- $C_{34}H_{38}O_6N_4 \cdot 2HCl$, salzsaures Hämatoporphyrin;
- $C_{34}H_{38}O_4N_4(C_2H_5)_2$, Äthyläther des Mesoporphyrins;
- $C_{34}H_{38}O_4N_4 \cdot Zn(Cu)$, Zink- oder Kupfersalz des Mesoporphyrins;
- $C_{34}H_{34}O_4N_4(C_2H_5)_2Cu$, Kupfersalz des Mesoporphyrinäthylesters;
- $C_{34}H_{38}O_4N_4$, (freies) Mesoporphyrin.

Nimmt man nun für salzsaures Hämin die Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ an, — zu deren Gunsten folgende Tatsachen sprechen: 1. das sehr zweifelhafte oder sogar negative Ergebnis der Versuche, Essigsäure in umkrystallisierten Häminpräparaten nachzuweisen; 2. die Darstellung von Äthern des sogenannten Acethämins aus dem nach der Methode von Nencki und Sieber gewonnenen Hämin; 3. die Präparate und Analysen des Hämins von K. A. H. Mörner, — dann kann man sich die Bildung des Hämatoporphyrins aus Hämin mittels Bromwasserstoffs durch folgende Gleichung vergegenwärtigen:



Einen Beweis findet diese Gleichung noch darin, daß bei dreimaliger Untersuchung der Gase, welche bei dieser Reaktion ausgeschieden werden, kein Wasserstoff nachgewiesen werden konnte. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1902, 512.)

Über Oxyamide. (V. Mitteilung.) Von H. Ley und E. Holzweißig. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 18.)

Über einige Derivate des Diphenylamins und der Tolyphenylamine. Von Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux. Hierüber ist bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 29.)

Formaldehydderivate aliphatischer Basen. — Formaldehydderivate aromatischer Basen. Von C. A. Bischoff und F. Reinfeld. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 35, 41.)

Zur Kenntnis des Phenylazoäthyls. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 53.)

Studien über Nitrosierung, Oximierung und Nitrierung von Aldehydräzenen. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 57.)

Zur Kenntnis des Acetaldehydphenylhydrazons. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 85.)

Über Phenylazobenzylidennitronsäuremethylester. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 90.)

Über das nitrosierte *m*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 92.)

Über Derivate des α -Stilbazols. Von Albert Ladenburg und Emanuel Kroener. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 119.)

Über Oxybenzalacetone und Dioxybenzalacetone. Von Th. Zincke und G. Mühlhausen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 129.)

Notiz über die Zahl sterischer Isomeren. Von Z. Skraup. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 141.)

Tetraalkylpiperazoniumverbindungen. Von D. Strömholm. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 143.)

Über die Benzoylierung der Hydrazoverbindungen. Von Joachim Biehringer und Albert Busch. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 137.)

Ergänzende Notiz über Kohlensäure- und Phthalsäure-Benzylester. Von C. A. Bischoff. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 159.)

Zur Frage nach der Isozimtsäure⁹⁾. Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 176.)

Über mehrgliedrige schwefelhaltige, cyclische Verbindungen. Von W. Autenrieth und A. Brüning. Ebenfalls schon im wesentlichen mitgeteilt¹⁰⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 183.)

Derivate von Phenyläthern. Von Alfred N. Cook. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 60.)

Über eine praktische Modifikation des technischen Backverfahrens zur Darstellung von Sulfonsäuren aromatischer Basen. Von A. Junghahn. (Chem. Ind. 1903. 26, 57.)

Über die „Beckmannsche Umlagerung“. Von Julius Stieglitz. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden¹¹⁾. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 49.)

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylpseudothioharnstoffe: 1,5-Diphenyl-3-aminopyrro- α,β' -diazolderivate. Von Henry L. Wheeler und Alling P. Beardsley. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 73.)

Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige freie Oxy Säuren. Von E. Lambling. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 122.)

Die anormalen Salze des Pyridons und Lutidons. Von P. Petrenko-Kritschenko und Th. Stamogen. Hierüber ist auch schon in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden¹²⁾. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 45.)

4. Analytische Chemie.

Ein verbesserter Orsat-Apparat

für die Analyse von Hochofen-, Generator- und Grubengasen.

Von H. Wdowiszewski.

Verf. beschreibt einen von E. Hankuš konstruierten Apparat. Es ist ein Orsat mit 4 Absorptionsröhren, einem Meßgefäß, einem U-Rohr mit Palladiumschwamm und einem Gefäß mit einer Platinspirale. Abweichend ist die Form der Absorptionsgefäße, welche einen Doppelhahn besitzen, ein von diesem bis fast zum Boden reichendes Kapillarrohr eingeschmolzen erhalten und eine durchlochte Platte am Boden tragen, wodurch die Absorption stark beschleunigt werden soll. Abweichend sind auch noch die Pyrogallol- und Kupferchlorürlösung, welche besondere Vorzüge besitzen sollen: Man löst 48 g Kaliumhydroxyd in 160 ccm Wasser und gibt hierzu 28,8—29 g krystallisierte Pyrogallussäure. Zur Herstellung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung löst man 250 g Ammoniumchlorid in einer Mischung von 730 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure, hierzu fügt man 200 g Kupferchlorür. Unmittelbar vor dem Gebrauche nimmt man 65 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,905) und setzt 100 ccm obiger Lösung zu. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 261.)

Methoden zur Bestimmung des Ozons.

Von A. Ladenburg.

In einer früheren Arbeit hat Verf. nachgewiesen, daß die Jodkalium-Titriermethode ganz sichere Resultate liefert, falls man das Ozon in die neutrale Lösung einleitet und erst vor dem Titrieren des Jods ansäuert. Er hat jetzt das Verhalten des Ozons gegen andere Reagentien, die zu dessen Bestimmung in Betracht kommen können, untersucht. I. Lösungen von primärem Natriumsulfit werden durch Sauerstoff nicht verändert, vermögen aber aus Ozongemischen das Ozon zurückzuhalten, falls es äußerst langsam durch nicht zu verdünnte Lösungen geleitet wird. Die Titration mit primärem Natriumsulfit (mit Hilfe von Jod nach Volhard) liefert ziemlich genügende, wenn auch nicht so genaue Resultate wie die Bestimmung mittels Jodkaliums. II. Daß Ozon durch arsenige Säure titriert werden kann, ist von Soret angegeben. Verf. hat zur Titrierung eine alkalische Arsenigsäurelösung verwendet (dargestellt durch Auflösen von Arsenoxyd in Kalilauge, Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Übersättigen mit Kaliumbicarbonat), und zwar wurden $\frac{n}{20}$ -Lösungen hergestellt. Die Methode, die ein ganz langsames Hindurchleiten des (verdünnten) Ozons voraussetzt, liefert keine genauen und ziemlich schwankende Resultate, namentlich wenn die Ozongemische an Ozon reich sind. Verf. glaubt, aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Ozon im allgemeinen seiner Menge proportional wirkt, und daß die katalytische Wirkung des Ozons nur in seltenen Fällen beobachtet wird. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 115.)

⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 942. ¹¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 34.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 175.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 1043.

Klinisches Phosphometer.

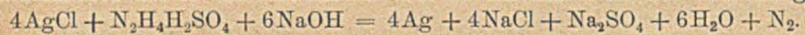
Von Adolf Jolles.

Die Methode, welche Verf. schon 1899 für Phosphorbestimmung im Blute empfahl, beruht auf der Gelbfärbung, welche geringe Mengen von Phosphaten mit Kaliummolybdat geben, und welche ihr Maximum bei etwa 80° erreicht. Als Vergleichsmaßstab dienen verschiedene dicke Lagen aus schwach gelb gefärbten Glasplättchen, die am Umfange einer Kreisscheibe angeordnet sind und neben der Flüssigkeit vorbeigeführt werden. Es werden genaue Vorschriften für die Art des Aufschließens, die Herstellung der Reagentien und der Vergleichslösung zur Einstellung der Skala (Natriumpyrophosphat) gegeben. Im Blute gesunder Individuen wurden übereinstimmend im Mittel auf 100 ccm 90 mg P₂O₅ bzw. 38,6 mg P gefunden. (Centralbl. inn. Med. 1903. 24, 129.) *sp*

Eine gasometrische Bestimmungsmethode der Chloride im Harn.

Von E. Riegler.

Die früher¹³⁾ schon kurz beschriebene Methode beruht auf der Eigenschaft des Chlorsilbers, mit Hydrazinsulfat und Natronlauge metallisches Silber und Stickstoff frei zu machen nach der Gleichung:



Sie ist weiter ausgearbeitet und ein besonderer Apparat dafür konstruiert worden, der von P. Altmann in Berlin zu beziehen ist. Es ist im wesentlichen eine Modifikation des bekannten Nitrometers. (Wiener med. Bl. 1903. 26, 57.) *sp*

Die Jodometrie von Ferrosalzen.

Von E. Rupp.

Zur Jodometrie von Ferrosalzen empfiehlt Verf. folgende Arbeitsweise als die zweckmäßigste: Ein abgemessenes Volumen überschüssiger Jodlösung wird in einer Glasstöpselflasche mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von etwa 5 g Natriumkaliumtartrat versetzt und hierzu ein entsprechendes Volumen der neutralen oder annähernd neutralisierten Ferrosalzlösung gegeben. Nachdem man 3—5 Std. wohl verschlossen bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt stehen gelassen hat, wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Durch Zusatz von Ferricyankaliumlösung zur ausstitrierten Probe überzeugt man sich, daß kein Ferrosalz mehr vorhanden gewesen ist. — Die Bestimmung ist weiterhin geeignet zur Jodometrie von Gemischen aus Ferro- und Ferrisalzen. Hierbei werden zunächst in der eben angeführten Weise die Ferro-Ionen bestimmt, sodann wird eine weitere Probe mit etwa 5—10 ccm verdünnter Schwefelsäure und mit einer etwa 1-proz. Permanganatlösung bis auf eben bestehen bleibende Rosafärbung versetzt, also alles Eisen in die Ferriform übergeführt. Der geringe Permanganatüberschuß wird mit einem Körnchen Oxalsäure weggenommen, das Flüssigkeitsvolumen auf 75—100 ccm verdünnt und nach Mohr weiter behandelt, d. h. mit etwa 5 g Jodkalium $\frac{1}{2}$ Std. bei gewöhnlicher Temperatur gut verschlossen bei Seite gestellt, worauf mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Nach dem Ansatz $1 \text{ Fe}^{+++} = 1 \text{ J}$, $1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ -J} = 0,0056 \text{ g Fe}$ erfährt man so die Summe von $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$. Durch Differenz der beiden Jodwerte Fe^{++} und $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$ ist die ursprünglich vorhandene Fe^{+++} -Menge berechenbar. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 164.) *β*

Titerbestimmung der Permanganatlösung für die Eisenanalyse mit Ferrocyankalium als Urmaß.

Von A. Gwiggner.

Ferrocyankalium wurde schon von W. E. Gintl und vor kurzer Zeit wieder von L. Schröder¹⁴⁾ als Eisentitersubstanz empfohlen; es kann durch Umkrystallisieren leicht rein gewonnen werden. Ferrocyankalium kann durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure vollständig in Ferro-, Kalium- und Ammoniumsulfat übergeführt werden. Auch gelingt die Reduktion mit Zinnchlorür, beide Methoden sind aber etwas mißlich. Verf. verfährt, wie folgt: 4 g unkrystallisiertes Ferrocyankalium werden im bedeckten Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Königswasser unter Erwärmen zersetzt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird fast zur Trockne verdampft, mit Salzsäure aufgenommen und mit 10 ccm Schwefelsäure (1:1) bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgedampft; dann wird mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure gekocht und nach Reinhardt titriert. Am besten läßt man in die auf $\frac{1}{2}$ l verdünnte stark schwefelsaure Mangansulfat-Phosphorsäurelösung erst dann die mit Zinnchlorür reduzierte und mit Quecksilberchlorid versetzte Eisenlösung einfließen, nachdem schon das aus der Bürette ausfließende Permanganat eine dunkelrote Schutzdecke gegen Luftoxydation gebildet hat. Anderenfalls findet man leicht etwas zu niedrige Resultate. Beleganalysen stimmen gut. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 260.) *u*

Über den Einfluß des Wismuts auf die Silberbestimmung mittels der Tiegelprobe.

Von Karl Sander.

Beim Probieren von Bleierzen mit Gehalt an Wismut geht letzteres mit in den Bleiregulus. Es wird nun häufig angenommen, daß die Genauigkeit der nachfolgenden Silberbestimmung durch den Wismutgehalt leide. Verf.

setzte zu Legierungen von Blei und Wismut vor dem Abtreiben bestimmte Mengen reinen Silbers und trieb zwei solche Proben und eine silberfreie nebeneinander. Die Resultate ergaben, daß Wismut in Quantitäten, wie es in Bleierzen vorkommt, ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Silberprobe ist. Im Mittel betrug der Silberverlust (Verflüchtigung und Kupellenzug) bei den Proben mit Wismut 3,17 Proz., ohne Wismut 3,27 Proz. Um Wismut im Bleierz zu bestimmen, schmilzt Verf. 20 g im Eisentiegel ein, löst den König in Salpetersäure, fällt Blei mit Schwefelsäure, versetzt das Filtrat mit Ammoniak, löst den Blei und Wismut haltenden Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure und verdünnt mit Wasser. Beim Treiben läßt sich Wismut erkennen durch einen braunen runden Fleck unter dem Silberkorn. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1903. 62, 81.) *u*

Einfache**Veraschungsmethode und vereinfachte Bestimmungen von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandteilen usw.**

Von Albert Neumann.

1. Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung). Die bereits früher mitgeteilte Veraschungsmethode für Stoffwechselanalysen hat Verf. wesentlich verändert und verbessert; dieselbe beruht darauf, daß während der ganzen Substanzerstörung keine Verkohlung eintritt, weil durch ein stark wirkendes und beständig zufließendes Oxydationsmittel (Säuregemisch) der Kohlenstoff völlig zu Kohlensäure oxydiert wird. Da bekanntlich verkohlte Massen bedeutend schwerer verbrennlich sind als die ursprüngliche organische Substanz, so erfolgt bei dieser Methode die Zerstörung viel schneller als bei der trockenen Veraschung in der Platinschale oder bei der Substanzerstörung nach Kjeldahl. Die Veraschung wird vorgenommen in einem schief liegenden Rundkolben aus Jenaer Glas, welcher die normale Halslänge (etwa 10 cm) und einen Inhalt von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ l hat. Über demselben befindet sich in einem Glas- oder Porzellanringe ein Hahntrichter, welcher zweckmäßig mit einer Tropfkapselle versehen ist. Das Ganze ist an einem Stativ befestigt. Säuregemisch. Man gießt langsam und unter Umschütteln $\frac{1}{2}$ l konzentrierter Schwefelsäure in $\frac{1}{2}$ l konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,4). Abwägen der Substanz. Trockene pulverige Substanzen wägt man am besten in schmalen einseitig zugeschmolzenen Glasröhren (Wägeröhrchen) ab, welche man bequem durch den ganzen Hals des Veraschkolbens hindurch schieben kann. Um die Zahl der Wägungen, besonders bei einer größeren Versuchsreihe möglichst zu beschränken, benützt Verf. schon lange folgende einfache Abwägungsmethode: Man verwendet so viel Wägeröhrchen, wie man Abwägungen vornehmen will, füllt in jedes annähernd die Substanzmenge, welche man zur Analyse braucht, und stellt alle Röhren in ein kleines Becherglas. Man wägt nun letzteres mit dem gesamten Inhalt genau, schüttet nacheinander die in den Wägeröhrchen befindlichen Substanzmengen in die Veraschkolben, indem man jedesmal das entleerte Röhren wieder in das Becherglas zurück stellt und das Ganze wägt. Man erfährt so durch Subtraktion des zweiten Gewichtes von dem ersten die Substanzmenge des ersten Röhrens, durch Subtraktion des dritten Gewichtes von dem zweiten den Inhalt des zweiten Gläschens usw. Man braucht so bei 6 Röhren nur 7 Wägungen auszuführen anstatt 12. Blut wird zweckmäßig erst nach dem Eindampfen verascht. Bei fett- oder kohlenhydratreichen Stoffen, z. B. Milch, empfiehlt es sich, vor der Veraschung mit 1-proz. reiner Kalilauge bis zur Sirupdicke abzdampfen. Beim Harn ist eine Veraschung nur erforderlich, wenn es sich um Bestimmung des Eisens in organischer Bindung handelt. Die Veraschung mit dem Säuregemisch wird in einem gut ziehenden Abzuge ausgeführt. Die Substanz wird in dem Rundkolben mit gemessenen Mengen Säuregemisch (etwa 5 bis 10 ccm) übergossen und mit mäßiger Flamme erwärmt. Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter tropfenweise weiteres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu und fährt damit fort, bis ein Nachlassen der Reaktion eintritt und die Intensität der braunen Dämpfe abgeschwächt erscheint. Um zu entscheiden, ob die Substanzerstörung beendet ist, unterbricht man das Hinzufießen des Gemisches für kurze Zeit, erhitzt aber weiter, bis die braunen Dämpfe verschwunden sind, und beobachtet, ob sich die Flüssigkeit im Kolben dunkler färbt oder gar noch schwärzt. Ist dies der Fall, so läßt man wieder Gemisch zufließen und wiederholt nach einigen Minuten die obige Probe. Wenn nach dem Abstellen des Gemisches und dem Verjagen der braunen Dämpfe die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt, dann ist die Veraschung beendet. Die schwach gelbe Flüssigkeit wird beim Erkalten völlig wasserhell; man fügt dann dreimal so viel Wasser hinzu, wie Säuregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5 bis 10 Min. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäuren herrühren.

2. Nachweis und quantitative Bestimmung einzelner Aschenbestandteile unter Benutzung der Säuregemisch-Veraschung. Mit Ausnahme des Stickstoffs kann man die Aschenlösung

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 365.¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 1899. 23, 533.

zur qualitativen und quantitativen Untersuchung auf alle Basen und auf nicht flüchtige Säuren benutzen. Die Säuregemisch-Veraschung ist besonders dann sehr zweckmäßig, wenn es sich um die Auffindung sehr kleiner Mengen eines Aschenbestandteiles, wie z. B. Eisen im Harne usw., handelt; da hierbei größere Substanzmengen verascht werden müssen; in den meisten Fällen muß die stark saure Lösung mit Ammoniak neutralisiert werden.

3. Jodometrische Bestimmung des Eisens. Erforderliche Lösungen: Eisenchlorid. 20 ccm der Freseniuschen Eisenchloridlösung, welche 10 g Fe im Liter enthält, versetzt man in einem Literkolben mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und füllt auf. Etwa $\frac{2}{3}$ -Thiosulfatlösung. Man löst 1 g Natriumthiosulfat und 1 g Ammoniumcarbonat in etwa 1 l Wasser. Stärkelösung. Man löst in $\frac{1}{2}$ l kochenden Wassers 1 g lösliche Stärke (Schering) und kocht 10 Minuten. Zinkreagens. 25 g Zinksulfat und etwa 100 g Natriumphosphat werden jedes für sich in Wasser gelöst und die Lösungen in einem Litermaßkolben vereinigt. Der entstandene Niederschlag von Zinkphosphat wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gerade gelöst und die Lösung sodann zum Liter aufgefüllt. Ausführung der Eisenbestimmung. Die Substanz wird nach den oben angegebenen Vorschriften der Säuregemisch-Veraschung unterworfen; die Lösung wird nach dem Abkühlen mit genau abgemessenen 10 ccm Eisenchloridlösung, mit 20 ccm Zinkreagens und dann mit Ammoniak so lange versetzt, bis der weiße Zinkniederschlag gerade bestehen bleibt. Nun gibt man wenig Ammoniak im Überschuß hinzu, bis der weiße Niederschlag gerade verschwindet, und erhitzt auf einem Babblech zum Sieden. Wenn krystallinische Trübung eingetreten ist, erhitzt man noch etwa 10 Minuten; der krystallinisch abgeschiedene Niederschlag setzt sich schnell ab und kann leicht durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt werden. Man setzt dann den Rundkolben auf einen Stativring, gießt die heiße Flüssigkeit durch ein kleines, aschefreies, anliegendes Filter von 3—4 cm Radius und prüft eine kleine Probe des Filtrates mit Salzsäure und Rhodankalium. Es darf keine oder nur äußerst schwache Rotfärbung auftreten. Der Niederschlag im Rundkolben wird nun etwa 3 mal durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen; das letzte Waschwasser darf dann, wenn man etwa 5 ccm davon mit einigen Krystallen Jodkalium, Stärkelösung und einem Tropfen Salzsäure versetzt, keine oder nur äußerst schwache Violett-färbung zeigen. Nunmehr wird der Trichter mit dem Filter auf den Rundkolben gesetzt, das Filter zweimal mit verdünnter Salzsäure gefüllt und dann mit heißem Wasser 4—5 mal ausgewaschen. Die Lösung im Kolben wird mit Ammoniak neutralisiert, bis gerade wieder der weiße Zinkniederschlag bestehen bleibt, und dann durch portionsweises Zugeben von je 10 Tropfen verdünnter Salzsäure gerade wieder völlig klar gelöst. Diese Lösung wird dann mit Thiosulfatlösung titriert. Der Titer der Thiosulfatlösung muß bei jeder Bestimmung festgestellt werden: 10 ccm Eisenchloridlösung werden in einem Kolben mit etwas Wasser, einigen ccm Stärkelösung und etwa 1 g Jodkalium versetzt, auf etwa 50—60° erwärmt und mittels der Thiosulfatlösung titriert, bis die blaue Farbe über rotviolett gerade verschwindet. Die verbrauchten ccm Thiosulfat entsprechen dann genau 2 mg Fe.

4. Alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure. Unter der Annahme, daß für die Veraschung nicht mehr als 40 ccm Säuregemisch verwendet werden, werden etwa 140 ccm Wasser zu dem Veraschungsprodukte hinzugegeben, so daß man etwa 150—160 ccm Flüssigkeit hat. Nach dem Hinzufügen von 50 ccm 50-proz. Ammoniaklösung wird auf etwa 70—80° erhitzt, darauf werden 40 ccm Ammoniummolybdat hinzugegeben. Man schüttelt den entstandenen Niederschlag etwa $\frac{1}{2}$ Minute gründlich durcheinander und läßt 15 Minuten stehen. Das Filtrieren und Auswaschen geschieht durch Dekantieren durch aschefreie Filter von 5—6 cm Durchmesser, welche vorher mit eiskaltem Wasser gefüllt werden, um die Filterporen zusammenzuziehen. Das Auswaschen geschieht in der Weise, daß man zu dem im Kolben zurückgebliebenen Niederschlag etwa 150 ccm eiskaltes Wasser setzt, heftig durchschüttelt und absetzen läßt. Während dessen wird auch das Filter 1—2 mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. Das Auswaschen wird in dieser Weise im ganzen 3—4 mal wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Nunmehr gibt man das ausgewaschene Filter in den Kolben zu der Hauptmenge der Fällung, fügt etwa 150 ccm Wasser hinzu, zerteilt durch heftiges Schütteln das Filter durch die ganze Flüssigkeit und löst den gelben Niederschlag, indem man aus einer Bürette eine gemessene Menge $\frac{1}{2}$ -Natronlauge zufügt, unter beständigem Schütteln, und ohne zu erwärmen, eben gerade zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Sodann wird noch ein Überschuß von 5—6 ccm $\frac{1}{2}$ -Natronlauge hinzugefügt, und die Flüssigkeit so lange (etwa 15 Min.) gekocht, bis mit den Wasserdämpfen kein Ammoniak mehr entweicht. Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung wird durch Hinzufügen von 6—8 Tropfen Phenolphthaleinlösung die Flüssigkeit stark gerötet und der Überschuß von Alkali durch $\frac{1}{2}$ -Säure zurücktitriert. Verf. hat dann noch die Bestimmung der Salzsäure (aus Chloriden) bei der Säuregemisch-Veraschung beschrieben und analytische Resultate angeführt, um die Richtigkeit der Methoden zu beweisen. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 37, 115.) ω

Stearinsäure-Bestimmungen.

Von H. Kreis und A. Hafner.

Die Verf. haben das Hehner-Mitchellsche Verfahren zur Bestimmung der Stearinsäure, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Stearin- und der Palmitinsäure in Alkohol beruht, nachgeprüft und beobachtet, daß sich die Palmitinsäure in Alkohol von 94,4 Vol.-Proz. nicht so leicht löst, wie Hehner und Mitchell angeben. Während nach den letzteren 100 ccm Alkohol 1,25 g Palmitinsäure lösen sollen, fanden die Verf. ein Löslichkeitsverhältnis von nur 0,51 g:100 ccm. Man darf daher bei Stearinsäurebestimmungen in palmitinsäurereichen Gemischen höchstens 0,5 g Substanz in Arbeit nehmen, um eine Abscheidung von Palmitinsäure zu verhindern. Die Löslichkeit der Stearinsäure scheint durch die Anwesenheit von Ölsäure und Palmitinsäure nicht beeinflusst zu werden. Zahlreiche nach dem genannten Verfahren ausgeführte Stearinsäurebestimmungen zeigten, daß man wenigstens zum Teil befriedigende Resultate erhält, wenn der Stearinsäuregehalt der angewendeten Substanz 0,1 g und mehr beträgt. Liegen dagegen geringere Mengen als 0,1 g vor, so sind die erhaltenen Resultate ganz unbrauchbar, da übersättigte Lösungen und infolge dieser beträchtliche Verluste an Stearinsäure entstehen. Dieser Mißstand läßt sich auch nicht durch Eintragen eines Stearinsäurekryställchens in die betreffende Lösung beseitigen. Obiges Verfahren ist auch für den Nahrungsmittelchemiker von Interesse, denn es kann unter Umständen dazu dienen, in Butter, welche nach Hehner und Mitchell keine Stearinsäure enthalten soll, fremde Fette, auch wenn diese nicht pflanzlichen Ursprunges sind, nachzuweisen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genüßm. 1903. 6, 22.) st

¶ Eine neue Methode zur Bestimmung der Hippursäure.

Von Th. Pfeiffer, C. Bloch und R. Riecke.

Destilliert man reine Hippursäurelösung mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure unter Ersatz des entweichenden Wassers, so wird Benzoesäure abgespalten, die mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und im Destillate durch einfache Titration bestimmt werden kann. Die ersten Versuche mit reiner Hippursäure lieferten sofort gute Resultate, und die Verf. haben folgende Methode für den Harn ausgearbeitet: Ein etwa 700 ccm fassender Destillationskolben wird durch einen Kugelaufsatz mit einem Kühler verbunden, der am unteren Ende zur Vermeidung eines etwaigen Verspritzens der oft stoßweise überdestillierenden festen Benzoesäure mit einem gebogenen Glasstutzen versehen ist; letzterer ragt während der Destillation in einen graduierten, 500 ccm fassenden Zylinder. In den Destillationskolben ragt ferner eine Hahnpipette, die bei 30 ccm eine Marke trägt. Die Destillation erfolgt auf einem Roseschen Metallbade. Von dem zur Untersuchung dienenden Harne wird ein aliquoter Teil, der womöglich nicht wesentlich mehr als 1 g Hippursäure enthält, abgemessen und nach Zusatz von 45 ccm konzentrierter Schwefelsäure und einigen Siedesteinchen der Destillation unterworfen. Von diesem Flüssigkeitgemische wird zunächst ohne Ersatz des verdampften Wassers stets so viel abdestilliert, daß im Kolben 95 ccm zurückbleiben, also bei Anwendung von 100 ccm Harn = 50 ccm, bei 200 ccm Harn = 150 ccm usw. Nunmehr hat das Säuregemisch die zur leichten Verflüchtigung der Benzoesäure erforderliche Konzentration erreicht, und alsdann werden Zug um Zug je 30 ccm Wasser durch die Hahnpipette zugelassen und gleiche Mengen Flüssigkeit abdestilliert, welche Operation zehnmal wiederholt wird. Man erhält also bei 100 ccm Harn im ganzen 350 ccm Destillat, bei 150 ccm Harn im ganzen 400 ccm Destillat usw. Der Destillationskolben wird hierauf gegen einen anderen mit Alkohol beschickten ausgetauscht, und es erfolgt so die Reinigung des Destillationsrohres durch Überdestillieren von 60—70 ccm Alkohol. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten eines Wasserstoffstromes wird das Destillat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, so weit wie nötig eingedampft und in ein geköpftes, bis zur Marke 50 ccm, im ganzen etwa 80 ccm fassendes Maßkölbchen übergespült. Die alsdann schwach rot gefärbte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure neutralisiert und zur Austreibung der Kohlensäure im Wasserbade erwärmt; tritt hierbei durch Zerlegen des Monocalciumcarbonates in der Wärme wieder Rotfärbung ein, so muß erneut etwas Salzsäure zugesetzt werden, bis bleibende Entfärbung stattfindet. Dieser Punkt ist leicht und sicher erkennbar. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird bis zur Marke aufgefüllt, und es erfolgt aus einer in einem Stativ befestigten, mit zwei Marken und einem Zuflußrohre versehenen Pipette der Zusatz von 10 bzw. beim Vorhandensein größerer Mengen Hippursäure 20 ccm einer titrierten Schwefelsäure, von der 10 ccm 1,5—2,0 g Hippursäure entsprechen. Das Kölbchen bleibt 48 Std. im Eisschranke stehen, und sein Inhalt wird alsdann im Eisschranke nach dem Ablesen der daselbst herrschenden Temperatur durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrate wird, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hat, ein aliquoter Teil abgemessen und titriert. Die Berechnung wird eingehend mitgeteilt. — Die geschilderte Methode liefert fast immer untereinander ganz ausgezeichnet übereinstimmende Ergebnisse und gestattet, die Bestimmung

der Hippursäure im Harn mit großer Genauigkeit auszuführen, wofür die Verf. den einwandfreien Beweis ausführlich erbracht haben. (Mitteil. d. landw. Inst. d. kgl. Univ. Breslau 1902. II, 273.) *o*

Moderne Methoden der Gesteins- und Mineralanalyse. Von W. F. Hillebrand. (Journ. Franklin Inst. 1903. 155, 109.)

Die elektrolytische Bestimmung von Wismut und seine Trennung von anderen Metallen. Von A. L. Kammerer. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 83.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln.

Von W. Kerp.

Aldehydschwefligsaures Natrium erleidet beim Auflösen in Wasser eine teilweise Spaltung, wobei schwefligsaures Natrium entsteht. Der ursprüngliche Betrag dieser hydrolytischen Spaltung ist nur gering, und der Titer wässriger Lösungen von aldehydschwefligsaurem Natrium ändert sich auch bei längerem Stehen der Lösungen nur sehr wenig. Wird jedoch die gebildete schweflige Säure mit Jod titriert, so geht der Zerfall der aldehydschwefligen Säure weiter, d. h. die durch Jodstärke blau gefärbte Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald, und man muß neue Mengen Jod hinzufügen, um wieder die Blaufärbung zu erhalten. Dieselbe Erscheinung beobachtet man bei der Titration der freien schwefligen Säure im Wein, in geschwefelten Aprikosen und Hopfen. Dieses Verhalten des Weines sowie der wässrigen Auszüge von geschwefelten Aprikosen und von Hopfen ist wahrscheinlich auf das Vorkommen organisch gebundener schwefliger Säure und ihren allmählichen Zerfall zurückzuführen. Auch eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Dextrose zeigte bei der Titration mit Jod dasselbe Verhalten wie der Auszug der Aprikosen. Verf. hält es daher wie Farnsteiner für wahrscheinlich, daß sich die schweflige Säure in geschwefelten Früchten an eine Zuckerart anlagert. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 66.) *st*

Untersuchung portugiesischer Brantweine.

Von H. Mastbaum.

Aus der Arbeit des Verf., welcher zahlreiche reine portugiesische Brantweine nach der Methode des Pariser städtischen Laboratoriums untersucht hat, ist folgendes hervorzuheben: Die Grenzzahl von 300 mg Gesamtverunreinigungen auf 100 ccm Alkohol trifft für reine portugiesische Weindestillate nicht zu, denn unter 20 Proben hatten 9 einen niedrigeren Verunreinigungskoeffizienten, und zwar betrug die niedrigste Zahl 148,4, die höchste 977,2. Das Verhältnis der Ester zu den höheren Alkoholen schwankte von 9:1 bis zu $\frac{1}{3}$:1. Der Lussonsche Oxydationskoeffizient betrug 5,1 bis 52,9. Die aus Zuckerrohr, Feigen, sowie aus den Früchten von *Arbutus europaeus* hergestellten Brantweine zeigten Verunreinigungskoeffizienten von 426 bis 1313,1. Die Bestimmung des Furfurols hat nach der Ansicht des Verf. keine analytische Bedeutung. Im allgemeinen sind der Verunreinigungskoeffizient und Säuregehalt eines Brantweines um so niedriger, je höher der Alkoholgehalt ist. Den Hauptanteil an den Verunreinigungen haben die Ester und die höheren Alkohole, welche etwa 75 bis 80 Proz. ausmachen. Ein Zusammenhang zwischen der nach der Probe beurteilten Qualität eines Brantweines und dem Vorwiegen oder Fehlen einer oder mehrerer Gruppen von Verunreinigungen scheint nicht zu bestehen. Das Bestreben, Brantweine mit niedrigem Verunreinigungskoeffizienten zu erzeugen, kann nicht allgemein als technischer Fortschritt bezeichnet werden, denn die Verminderung der Verunreinigungen hat öfters eine Wertverminderung des Produktes zur Folge. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 49.) *st*

Der Einfluß der Labgerinnung auf die Verdaulichkeit der Milch.

Von Rud. Popper.

Die Versuche des Verf. beschränkten sich darauf, Kuhmilch, die mit Lab vorher zur Gerinnung gebracht war, zu verdauen und die Resultate mit denen der Verdauung von Milch ohne vorherige Labgerinnung zu vergleichen. Um die fällende Wirkung der Säuren ganz auszuschließen und zu möglichst reinen, auch durch die Nebenumstände der Säurebindung nicht beeinflussten Resultaten zu kommen, wurde von der Verdauung durch künstlichen Magensaft Abstand genommen und nur mit Trypsin verdaut. Diese Versuchsanordnung macht also von vornherein keinen Anspruch auf eine genaue Nachahmung der natürlichen Verhältnisse, sondern will lieber deren Vorteile: möglichste Zerlegung der Vorgänge in ihre Elemente, voll ausnutzen. Als Maßstab zur Beurteilung des Grades der Verdauung wurde die Summe des Stickstoffs angesehen, welche sich nach der Verdauung einerseits in dem noch ungelösten Rückstande und andererseits in noch aussalzbaaren Verbindungen vorfand. Das Aussalzen wurde mit Zinksulfat nach der Methode von Baumann und Bömer vorgenommen. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten ergibt sich wohl eine Differenz, die in den angeführten Versuchen immer eine schnellere Verdauung der nicht mit Lab versetzten Milch bedeuten würde; aber die Zahlen eines Doppel-

versuches zeigen, daß fast ebensolche Differenzen auch in ganz gleich behandelten Proben derselben Milch vorkommen. Demgemäß ist nach diesen Versuchen ein Einfluß der Labgerinnung auf die Verdaulichkeit der Kuhmilch durch Trypsin nicht zu konstatieren. (Arch. Physiol. 1902. 92, 605.) *o*

Bestimmung des Zuckers in der Schokolade.

Von A. Steinmann.

Verf. verfährt folgendermaßen: 1. 50 g geraspelter Schokolade werden mit 200 ccm kaltem Wasser versetzt, 4 Std. unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen und filtriert. 2. Bestimmung des spez. Gewichtes bei 15° mittels eines Pyknometers. 3. 100 ccm der Lösung werden mit 10 ccm Bleiacetatlösung versetzt, filtriert und in einem 220 mm langen Rohre polarisiert. 4. Bestimmung des wirklichen Gesamtvolumens der Zuckerlösung, nach einer Tabelle und ohne Umrechnung direkt aus dem spezifischen Gewichte Ausrechnung des Zuckergehaltes der Flüssigkeit bezw. der Schokolade. Zum Schlusse läßt Verf. eine Korrektur anbringen durch Abziehen einer Zahl von den gefundenen Zuckerprozenten, welche dem Fehler entspricht, der durch das Volumen des Bleiniederschlages verursacht wird. Diese Zahl ist aus einer für jeden Zuckergehalt ausgerechneten Tabelle zu ersehen. Das Verfahren, welches sich in der Ausführung durchaus nicht kompliziert gestalten soll, gibt nach Angabe des Verf. sehr gut übereinstimmende Zahlen. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 65.) *s*

Über die Bestimmung des Fettes in kondensierter Milch. Von E. Kiefer. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 53.)

6. Agrikulturchemie.

Die Wirkung der Nematoden.

Von Wilfarth und Wimmer.

Aus dieser sehr ausführlichen Arbeit (40 Seiten mit zahlreichen Tafeln, Tabellen, Abbildungen und Farbendrucke) lassen sich hier nur die wichtigsten Ergebnisse kurz anführen. Es wurden synthetische Versuche angestellt, d. h. man infizierte bei den bekannten Topfkulturversuchen Rüben systematisch mit wechselnden Mengen Nematoden, und prüfte die Veränderungen der Gestalt, des Gewichtes und der chemischen Zusammensetzung der Rüben, sowie die Einflüsse der Düngung, der Wassergabe und der gesamten Vegetationsverhältnisse. Bei voller Düngung verringern die Nematoden stets den Ertrag in hohem Maße, und zwar speziell das Wurzelgewicht, während das Blättergewicht und der Zuckergehalt der Rübe ziemlich unverändert bleiben; da sie aber eine spezifisch aussaugende Wirkung auf alle wichtigen Rübennährstoffe üben und auch auf alle in ziemlich gleichem Grade, so ist die Schädigung davon abhängig, wie die Gesamtdüngung beschaffen ist, und ob auch nur einer der Nährstoffe sich der unteren Minimalgrenze nähert oder sie gar unterschreitet. In diesem Falle, der am leichtesten beim Kalium eintritt, sinkt sofort der Gewichtsertrag in sehr verstärktem, zugleich aber auch der Zuckergehalt in hohem Maße, und solche Rüben zeigen dann das typische Bild von „Kalimangel-Rüben“, insbesondere auch übermäßig entwickeltes Blattwerk und Kräuselung, sowie Bräunung der Gewebe von Blättern und Blattstengeln. Verstärkte Kalidüngung, die bei wirklichem Kalimangel stets nötig und nützlich ist, kann bei Nematodenschaden bis zu gewissem Grade der Abnahme des Zuckergehaltes vorbeugen, nicht aber der des Wurzelgewichtes; verstärkte allgemeine Düngung vermag dieses letztere allerdings teilweise zu paralisieren, erfordert aber unverhältnismäßigen Kostenaufwand. Die individuelle Widerstandsfähigkeit der Rüben gegen Nematoden erwies sich auch bei diesen Versuchen äußerst verschieden, und man wird sich bestreben müssen, bei der Rübencultivierung in dieser Richtung Fortschritte anzubahnen, d. h. resistenteren Sorten heranzuziehen. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1.)

Das höchst wichtige und reichhaltige Zahlenmaterial und die mannigfaltigen Einzelbeobachtungen, die diese Abhandlung zu einer ungewöhnlich lehrreichen und wichtigen stempeln, entziehen sich der Wiedergabe an diesem Orte und müssen speziellem Studium überlassen bleiben. *λ*

Über Rübkrankheiten.

Von Kühle.

Verf. gibt eine Übersicht der wichtigsten Rübkrankheiten, sowie der bewährtesten Vorbeugungs- und Bekämpfungs-Maßnahmen. Unter letzteren räumt er einer Desinfektion der geschälten Samen eine wichtige Stelle ein und hat namentlich mit Linharts Methode treffliche Resultate erzielt. (Blätter Rübenc. 1903. 10, 40.) *λ*

Einige kubanische Böden von chemischem Interesse. Von Wm. Frear und C. P. Beistle. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 5.)

Über die Bindung von Ammoniak und Kali durch hawaiische Böden. Von J. T. Crawley und R. A. Duncan. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 47.)

Blausäure im Sorghum. Von Henry B. Slade. (Journ. Amer. Soc. 1903. 25, 55.)

Die passendste Standweite der Zuckerrüben. Von Vaňha. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 272.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Bestimmung des Salzsäuregehaltes im Liquor Ferri oxychlorati.

Von G. Warnecke.

5 g Liquor werden in einem graduierten Meßzylinder mit etwas Wasser gemischt und etwa 0,1 g gebrannte Magnesia (chlorfreie) hineingeführt. Nach kurzer Zeit ist das Eisen vollständig ausgefällt, dann wird auf 50 ccm mit Wasser aufgefüllt, gut gemischt und in 10 oder 20 ccm Filtrat durch $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indikator die Salzsäure titriert. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 108.)

Möllersches Augenwasser.

Von H. Hampel.

Dieses aus Oberweißbach in Thüringen in den Handel gebrachte Augenwasser erwies sich als eine 3 $\frac{1}{2}$ -proz. Zinksulfatlösung, versetzt mit einer alkoholischen Fenchelöl-essenz. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 109.)

Bestimmung des Chinins in Gemischen der Chinaalkaloide, in der Chinarrinde und den daraus hergestellten galenischen Präparaten.

Von W. Hille.

Zur Zeit gibt es Chinarrinden im Handel, deren Gesamtalkaloidgehalt den Anforderungen des D. A.-B. IV genügt, die aber nur sehr wenig Chinin enthalten. Solange nun das Arzneibuch keinen Mindestgehalt an Chinin vorschreibt, kann es nicht ausbleiben, daß die an Chinin, dem wertvollsten Alkaloide, ärmeren Rinden in die Apotheken, die an Chinin reichsten Rinden dagegen in die Chininfabriken gelangen, die ausschließlich nach dem Chiningehalte kaufen. Verf. hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, eine einfache, aber doch genaue Methode ausfindig zu machen, die es dem Apotheker ermöglicht, ohne bedeutende Verluste an Zeit und Geld eine möglichst genaue Chininbestimmung in der Chinarrinde, dem Chinaextrakt und der Chinatinktur auszuführen. Verf. vergleicht und prüft zunächst die bis jetzt üblichen Methoden. (Arch. Pharm. 1903. 241, 54.)

Bestimmung des Alkaloidgehaltes

von alten und neuen Belladonna- und Bilsenkrautextrakten.

Von G. Ortlieb.

Das Deutsche Arzneibuch verlangt von Extr. Belladonnae und Extr. Hyoscyami einen Minimalgehalt an Alkaloiden von 1,5 bzw. 0,75 Proz. Verf. hat sich eingehender mit dem Studium dieser Extrakte befaßt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Es ist mit keiner besonderen Schwierigkeit verbunden, Extrakte darzustellen, welche den Anforderungen des D. A.-B. IV entsprechen. Der Bezeichnung der Konsistenz der Extrakte wäre ein Maximalwassergehalt beizufügen. 2. Nach dem Verfahren des Arzneibuches werden neben den Alkaloiden auch organische Basen mitgetriert, sowohl nicht flüchtige, als auch, wie dies die Untersuchung alter Extrakte zeigte, flüchtige. 3. Der Alkaloidgehalt der beiden Extrakte geht bei zunehmendem Alter zurück. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 162.)

Verfälschung von Herba Centaurii minoris.

Von A. v. Vogl.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß in der in zerschnittenem Zustande in den Handel gebrachten Herba Centaurii in letzterer Zeit mehrfach reichliches Vorhandensein von Teilen des Weidenröschens, Chamaenerium angustifolium, zu beobachten war. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 141.)

Die Alkaloide von Isopyrum und das Isopyroin.

Von George Bell Frankforter.

Isopyrum ist nachweislich nur einmal chemisch untersucht worden. Hartsen¹⁵⁾ berichtet in einer kurzen Untersuchung von Isopyrum thalictroides über die Isolierung von zwei neuen Alkaloiden. Das eine nannte er Isopyrin, das andere Pseudoisopyrin. Nach Gray kommt Isopyrum in allen Mittel-, Nordwest- und Südweststaaten von Amerika in reichlicher Menge vor. Er wurde durch Prof. Mac Dougal auf einige eigentümliche Reaktionen der amerikanischen Spezies Isopyrum biternatum aufmerksam gemacht. Verf. extrahierte die Wurzeln von Isopyrum thalictroides nach mehreren anderen Versuchen schließlich mit Alkohol in Gegenwart von Salzsäure und erhielt eine Substanz, die eine schöne weiße, filzartige Masse aus feinen Krystallen darstellte. Sie war in Wasser und Alkohol löslich, aber fast unlöslich in Ather. Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle als lange, feine, prismatische Nadeln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde zu 255—257° gefunden. Dieses Hydrochlorid wurde in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Natriumhydroxyd versetzt. Der gebildete weiße flockige Niederschlag wurde abfiltriert und in viel Alkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten fiel die Base als weiße, krystallinische Substanz aus. Die Krystalle schmelzen scharf bei 160°. Dieses Alkaloid unterscheidet sich bei weitem von Hartsens Isopyrin und Pseudoisopyrin. Verf. nennt seine Base Isopyroin. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{46}NO_9$. Isopyroin bildet eine Methyljodidverbindung $C_{28}H_{46}(CH_3)NO_9J$. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 99.)

Quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes verschiedener stark wirkender Drogen und der aus diesen hergestellten Präparate. Von H. Beckurts. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 81, 102, 109.)

¹⁵⁾ Chem. Centralbl. 1872, 523.

Persisches oder kleinasiatisches Opium? Von P. Siedler. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 98.)

Über Gelatineinspritzungen. Von Stich. (Pharm. Centralbl. 1903. 44, 78.)

Epilobium angustifolium. Von H. Schelenz. (Pharm. Centralbl. 1903. 44, 92.)

Über einige aktuelle Drogenverfälschungen. Von A. v. Vogl. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 169.)

Lysol und Lykresol. Von C. Arnold und C. Mentzel. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 134.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Einige neue Rassen von Laktosehefen.

Von P. Mazé.

Es sind bisher nur wenige Hefearten bekannt, welche Laktose zu vergären vermögen. Verf. glaubte deren mehr in Käsen auffinden zu können und isolierte in der Tat aus 13 in je einem Muster untersuchten Sorten 11 Arten. Diese Hefen scheinen also in der Natur nicht minder verbreitet zu sein als die Saccharose- und Maltosehefen. Ihr Alkoholbildungsvermögen ist nicht sehr stark. Es können zwar erhebliche Mengen Alkohol entstehen, aber die dazu erforderliche Zeit ist recht beträchtlich. Alle geprüften Arten ziehen im allgemeinen Galaktose der Dextrose vor. Eine von ihnen vermag andere Zuckerarten für sich überhaupt nicht oder sehr schwach zu vergären, während sie bei Gegenwart einer gewissen Menge Laktose auch Dextrose sehr reichlich vergärt. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1903. 17, 11.)

Zwei Kahlmhefearten aus abgepreßter Brennereihefe: Mycoderma a und b. (Beitrag zur Kenntnis der Flora der Brennereimaische und der abgepreßten Brennerei- und Preßhefe.)

Von W. Henneberg.

Verf. beschreibt eingehend die morphologischen und biologischen Eigenschaften zweier Kahlmhefen, die er sehr häufig in abgepreßter Brennerei- und Preßhefe auffand; ob die untersuchten Arten mit Saccharomyces fragans und anderen beschriebenen identisch sind, konnte nicht festgestellt werden. Beide Hefen wachsen auf Bier, Würze, Maische, Hefeextrakt sehr gut. Diese Kahlmhefen wachsen auch sehr gut auf Agarkulturen von Kulturhefen und auf gepreßter Kulturhefe, und diese Eigenschaft kann benutzt werden, abgepreßte Hefe auf ihren Gehalt an Kahlmhefen zu untersuchen. In bezug auf ihr Verhalten gegen Temperaturen ergab sich aus mehreren Versuchsreihen in Strichkulturen auf der Oberfläche von ungehopftem Würzeagar als Maximum etwa 46°, als Optimum 32—41°, und das Minimum nach 24 Stunden bei 14°, später bei 5°. Die beiden Hefearten vergären nur Dextrose und Lävulose in größerer Menge, Galaktose etwas weniger, beide Hefen vergären Dextrose unter Alkoholbildung; hierbei tritt meist Essigäthergeruch auf. Beide Hefen vermögen bis zu 5 Proz. Milchsäure noch gut zu vertragen. Zur Beantwortung der Frage, ob die Kahlmhefen während der Gärung einer Kulturhefe aufkommen, und ob sie eine schädliche Wirkung auf den Vergärungsgrad haben, wurden einige Versuche angestellt. Diese ergaben, daß sich die Kahlmhefen bei Anwesenheit von Kulturhefe nur wenig vermehren können, und daß dadurch kein merklicher Einfluß auf die Entwicklung und Endvergärung derselben ausgeübt wird. (Ztschr. Spiritusind. 1903. 26, 51.)

Zulässigkeit der Bauschen Methode zum Nachweis von Unterhefe in gelagerter Preßhefe.

Von O. Saare und G. Bode.

Bau¹⁶⁾ hat zum Nachweise von Unterhefe in Preßhefe eine Methode ausgearbeitet, die sich auf das verschiedene Verhalten von Unterhefe und Oberhefe zu Melitrioselösung gründet. Aus Anlaß eines Falles in der Praxis war die Frage zu beantworten, ob nicht durch längeres Lagern der Preßhefe eine Veränderung in dem Zustande derselben eintreten könne, so daß nun Melitriose glatt gespalten werden kann, wie dies die Unterhefe tut. Es wurden sowohl Preßhefe wie Reinkulturen von Oberhefe, wie auch solche gemischt mit Unterhefe nach verschieden langem Lagern nach der Bauschen Methode untersucht. Es ergab sich, daß eine selbst bis zum völligen Verderben ausgedehnte Lagerzeit einer Hefe keinen Einfluß auf die Sicherheit des Nachweises von Unterhefe in der Preßhefe nach der Bauschen Methode ausübt, sofern man das Vorhandensein der ersteren erst dann als sicher annimmt, wenn die Bausche Methode auf über 10 Proz. derselben hinweist. In dem Falle aber, wo nach dieser Methode in einer Preßhefe ein Gehalt von 10 Proz. Bierhefe (Unterhefe) gefunden worden ist, kann natürlich nicht der Beweis als erbracht angenommen werden, daß der fertigen Preßhefe 10 Proz. Bierhefe beigemischt worden sind. (Ztschr. Spiritusind. 1903. 26, 1.)

Untersuchungen über das fettspaltende Ferment des Magens.

Zu dem Referat über die Arbeit von Waldemar Stadel¹⁷⁾ ist nachzutragen, daß diese auf Veranlassung und unter Leitung von Volhard ausgeführt wurde, daß die Richtigstellung von früheren Angaben dieses Autors also auf ihn selbst zurückzuführen ist.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1895. 19, 17. ¹⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 26.

Verfahren zur Hydrolyse der Protoplasmasubstanzen.

Von A. Étard.

Um größere Mengen hydrolysieren zu können, benutzt Verf. Schwefelsäure. Diese wird mit dem zu verarbeitenden Material in einen 100 l fassenden, innen mit dichter Bleifolie belegten Eisenblechzylinder gebracht, auf dem ein gleichartiger Deckel luftdicht mittels Verschraubungen festgehalten wird. Die Erwärmung erfolgt mittels gespannten Dampfes. Ein Wärmeschutzmantel gestattet, die Temperatur auf 110° zu halten. Aus der resultierenden Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryt und dessen Überschuß durch Kohlensäure zu entfernen, wird vermieden, weil die so entstehenden Niederschläge viel organische Substanz festhalten. Es wird mit Ammoniak abgesättigt und verdampft, das ausgeschiedene Ammoniumsulfat mit den Mutterlaugen gewaschen. Mit demselben scheiden sich Tyrosin und Leucin größtenteils ab, und sie können daraus leicht in reinem Zustande isoliert werden. Im Sirup verbleiben etwa 20 Proz. Sulfat; dieses scheidet sich sofort ab, wenn man ein Gemenge gleicher Volumteile Eisessig und Methylalkohol hinzufügt. Aus der verbleibenden Lösung sollen sich die darin enthaltenen Substanzen leichter als bisher gewinnen lassen. (*Ann. de l'Inst. Pasteur 1903. 17, 74.*) *sp*

Über einen basischen Bestandteil tierischer Zellen.

Von A. Kossel und H. Steudel.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen von Störtestikeln erhielten die Verf. in der Histidinfraktion einen basischen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_5ON_3$, welcher in seinen Eigenschaften eine bedeutende Ähnlichkeit mit dem Cytosin aufweist. Dieser Befund erinnert an eine Mitteilung von F. Kutscher, nach welcher das Cytosin auch mit Hilfe desjenigen Verfahrens gewonnen werden kann, welches für die Darstellung von Arginin und Histidin benutzt wird. Die freie Base ist in Wasser nicht sehr löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Krystallen ab, welche mit denen des Thymuscytosins bei oberflächlicher Betrachtung eine große Ähnlichkeit haben; auch ist der Krystallwassergehalt der gleiche. Die Base gibt mit Schwefelsäure und Salzsäure leichter lösliche Salze, mit Pikrinsäure ebenso wie das Cytosin ein schwer lösliches Doppelsalz, ebenso ein schwer lösliches Platindoppelsalz, welches sich gut zur Analyse eignet. Auch mit Goldchlorid entsteht eine krystallisierende, nicht sehr lösliche Verbindung. Nach den Untersuchungen des Verf. ist es wahrscheinlich, daß das einzige von allen bisher bekannten stickstoffhaltigen Spaltungsprodukten der Nucleinsäure, dessen Konstitution noch unerforscht ist, das Cytosin, ebenfalls zur Gruppe der Pyrimidinverbindungen gehört. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 37, 177.*) *w*

Über die Eisenmengen im menschlichen Harn.

Von A. Neumann und A. Mayer.

Die von A. Neumann beschriebene Methode der Verdampfung größerer Harnmengen und der jodometrischen Bestimmung des Eisens unter Benutzung der Säuregemisch-Veraschung haben die Verf. zur Ermittlung des Eisengehaltes normaler und pathologischer Harnen benutzt. Der Durchschnittswert der normalen Harnen war pro die 0,983 mg Fe, während Hoffmann früher als Durchschnittswert 1,09 mg Fe angegeben hat. Die Untersuchung pathologischer Harnen nach dieser Richtung ergab, daß eine Vermehrung des Eisens nicht nur bei den exquisiten Trinkerkrankheiten nachzuweisen war, sondern auch bei einem Manne, der, ohne ein organisches Leiden zu haben, einem außerordentlichen Alkoholgenuß fröhnte und einen beträchtlichen Panculus adiposus besaß. Ferner ist bemerkenswert, daß bei der größeren Tagesmenge Harn auch größere Mengen von Eisen ausgeschieden werden. In den Zuckerharnen ist eine starke, zum Teil sehr große Vermehrung der Tagesmenge von Eisen eingetreten, wie auch andere Autoren bereits gefunden haben; auf je 100 g Zucker kamen etwa $2\frac{1}{2}$ mg Eisen, und die Eisenmenge ist der Zuckermenge proportional. (*Ztschr. physiol. Chem. 1902. 37, 143.*) *w*

Weingeist als Schutzmittel gegen giftige Eiweißkörper.

Von W. Nic. Clemm.

Die Heilwirkung, welche große Gaben Alkohol gegen Schlangenbißvergiftung haben, ist seit langer Zeit bekannt. Eine genügende Erklärung dafür ist aber bis heute nicht einmal zu geben versucht worden. Die Giftalbumose wird zwar durch Alkohol als Albumose ausgefällt, gerinnt aber nicht. Das Globulin fällt sowohl durch Weingeist aus, als auch gerinnt es durch denselben. Der letztere Eiweißkörper ist leicht löslich in salzhaltigen Flüssigkeiten und fällt um so leichter aus solchen aus, als Salze in der Lösung gegenwärtig sind. Wenn man erwägt, daß durchgängig große und größte Gaben Alkohol als Heilungsbedingung erheischt werden, ferner, daß Schlangenvergiftete mehr Weingeist zu sich nehmen können als in gesunden Tagen, und daß endlich ein Alkoholrausch nach Kreuzotterbiß gar nicht zu stande kommen soll, so wäre vielleicht durch eine Ausschaltung der Aufnahme-Apparate infolge des Bisses, welche die gleichmäßige Zusammensetzung der Säfte überwachend, zu erklären, daß auf einmal eine — unter normalen Umständen unmittelbar tödliche — Menge Alkohol in das Blut aufgenommen werden und dort ihre Wirkung durch Ausfällung und Unschädlichmachung des Gifteiwisses entfalten könnte. Trifft diese Erwägung nicht zu, so

wäre es auch möglich, daß der Weingeist die nervösen Zentren in einer Weise beeinflusst, daß sie dem Schlangengifte keine Angriffspunkte mehr bieten. Endlich könnte aber auch bereits durch ganz verdünnten Alkohol etwa hinsichtlich einzelner Atomgruppen eine Veränderung der Giftglobuline hervorgerufen werden. Auch spielt vielleicht der Weingeist als „hypertonischer“ Stoff noch eine Rolle vom Beginn seiner Aufnahme an, indem er durch die Bestrebung nach Herstellung des osmotischen Gleichgewichtes dem Blute Wasser in die Magenöhle hinein entzieht, so das vergiftete Blut eindickt und in geringerer, verdichteter Blutmenge eine kräftigere Wirkung auf die Gifteiwisse ausübt. Nur bei frischer Vergiftung kann jedoch der Alkohol helfen, bei einem neuen Giftnachschube wird er bald versagen. Wenn daher Krankheitserreger sich bereits im Körper festgenistet haben, wird die Alkoholwirkung zweifelhaft werden. (*Arch. Physiol. 1902. 93, 295.*) *w*

Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung der Typhusagglutinine.

Von C. Stäubli.

Wenn auch über die Beziehungen der eigentlichen Antikörper zu den Agglutininen noch keine Klarheit herrscht, so sind die Analogien beider doch so groß, daß die Ausscheidungsverhältnisse der einen Gruppe auch auf die der anderen Licht werfen können. Zur Verfolgung derselben wurden Agglutinine gewählt, weil diese am einfachsten und sichersten nachgewiesen werden können. Es wurden Meerschweinchen mit Typhus immunisiert, bis das Blutserum hohe Agglutinationsfähigkeit aufwies. Dann wurden Harn, Galle, Tränensekret, Speichel, Fruchtwasser und Milch auf Agglutinin geprüft. Mit Ausnahme der letzten enthalten die genannten Flüssigkeiten kein solches oder doch nur in einer im Vergleiche zur Wertigkeit des Serums ganz geringen Menge. Ein Abbau unter Vernichtung der fallenden, aber Erhaltung der bindenden Gruppe findet nicht statt, denn die Sekrete vermögen Typhusbakterien nicht gegen die Wirkung nachträglich zugesetzten Agglutinins zu schützen. Ebensowenig konnte eine Zerstörung oder Bindung durch die normalen Bestandteile der betreffenden Flüssigkeiten nachgewiesen werden; es scheint also mit ihnen keine nennenswerte Ausfuhr von Agglutininen zu erfolgen. Dagegen werden sie während der Laktation mit der Milch in erheblichem Maße, zuweilen sogar, namentlich gleich nach der Geburt, in einer den Serumgehalt weit übersteigenden Menge ausgeführt. (*Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 375.*) *sp*

Über die absolute Unschädlichkeit der Phosphorsäure.

Von F. Cautru.

Durch Tierversuche an Pflanzen- und Fleischfressern wird nachgewiesen, daß Phosphorsäure selbst in hohen Dosen und während langer Zeit gut vertragen wird, und daß die angebliche Lebersteatose niemals eintritt. In gewissen Krankheitszuständen können Gegenindikationen vorliegen, und man muß auch bedenken, daß die starke Säure ätzend wirkt. Sie soll deshalb stets in genügender Verdünnung und zunächst in kleinen, allmählich steigenden Mengen angewendet werden. (*Les nouv. remèdes 1903. 19, 52.*) *sp*

Bemerkungen über die Schädlichkeit der Borsäure.

Von Carl von Noorden.

Verf. berichtet aus seiner Erfahrung über einige Fälle von Stomatitis, die nach fortgesetzten Mundspülungen mit $3\frac{1}{3}$ -proz. Borsäurelösung auftraten, und einer Magen- und Darmindisposition nach Verschlucken von 8—10 g Borsäure. (*Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 93.*)

Es gibt jedenfalls nicht viel Substanzen, die in solchen Mengen nicht größeren Schaden stiften. *sp*

Über Ätherglykosurie und ihre Beeinflussung durch intravenöse Sauerstoffinfusionen.

Von Albert Seelig.

An Hunden wurde nach Inhalation von Äthyläther ausnahmslos Glykosurie beobachtet, die bei kräftigen Tieren sehr ausgesprochen (8—10 Proz. Zucker), bei schwachen geringer ist, in allen Fällen nach Aufhören der Narkose sehr rasch verschwindet. Zugleich tritt anscheinend Hyperglykämie auf. Wurde während der Inhalation in die Vene Sauerstoff eingeleitet, so kam es niemals zu Glykosurie, während nachträgliche Behandlung bereits eingetretener mit diesem Mittel wirkungslos blieb. (*Centralbl. inn. Med. 1903. 24, 202.*) *sp*

Ergebnisse der Anwendung des Arrhenals bei Pest, Nagana, mal de cadera, Texasfieber und Malaria.

Von Armand Gautier.

Über Erfolge bei Malaria ist früher schon berichtet worden. Da von anderer Seite Zweifel auftraten und Mißerfolge mitgeteilt wurden, bringt Verf. weitere günstige Berichte von Ärzten aus Malariagegenden. Es soll nicht behauptet werden, daß Arrhenal (Methylarsenat) in allen Fällen prompt helfe und ein besseres Spezifikum sei als Chinin. Am besten wirken beide Mittel zusammen. Arrhenal scheint sich besonders auch in der Malaria-Prophylaxe zu bewähren. Die Erfolge bei Malaria gaben Anlaß, die Wirkung bei den oben genannten Krankheiten zu erproben. Das Resultat war überall negativ. Nur bei der langsamen, nicht akuten Form des Texasfiebers hat Lignères in Buenos Aires Erfolge erzielt. (*Bull. gén. de Thérap. 1903. 145, 117.*) *sp*

Zur subkutanen Anwendung des Jodipins.

Von Helmke.

Verf. gibt seine Erfahrungen bekannt, die er in verschiedenen Krankheitsfällen mit der subkutanen Verwendung des Jodipins gemacht hat. Bei einem Fall von Paralyse war bereits nach der dritten Injektion ein überraschender Erfolg bemerkbar, während vorher Kal. jodat. und Ungt. ciner. versagt hatten. Gleich gute Erfolge sah Verf. in einem Falle von Arteriosklerose mit starken Gehirnerscheinungen, Kopfdruck, Eingenommensein des Kopfes. Ein Fall von Morbus Basedow. mit sehr heftiger Herzschlagbeschleunigung besserte sich auffallend nach zwei Injektionen zu je 15,0 g. Recht gute Dienste taten Jodipin-Injektionen bei tuberkulöser Adenitis des Halses. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Medizin. Wochenrundschau „Medico“ 1902, No. 46.) c

Zur Therapie der Gonorrhoe.

Von Walther Pick.

Albargin wurde in Lösungen von $\frac{1}{4}$ —1 Proz. in Anwendung gezogen und erwies sich dabei als völlig reizlos, bei 1 Proz. stark adstringierendes Mittel, welches das Verschwinden der Gonokokken sehr beschleunigt; nach dem Verschwinden bleiben diese dauernd aus. Bei subakuten und chronischen Fällen, wo es weniger auf antiseptische als auf adstringierende Wirkung ankommt, hat Verf. nach dem Vorbilde von Boeck bei anderen Schleimhautaffektionen ein Gemisch von Chromsäure und Silbernitrat benutzt. Es wurden stets beide Mittel in gleicher Konzentration (1:4000 bis 1:2000) angewendet, und zwar wurde erst die Chromsäure, dann das Silbernitrat injiziert. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 71.) sp

Das Glykosal**in der Therapie einiger Geschlechts- und Hautkrankheiten.**

Von Nicola Sorrentino.

Das von Taeuber erhaltene neue Präparat Glykosal ist der Monosalicylsäureester des Glycerins und wird von E. Merck dargestellt und in den Handel gebracht. Verf. hat es bei verschiedenen Fällen von Cystitis, venerischen Geschwüren usw. mit günstigem Erfolge angewendet. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Gazz. degli Ospedali e delle Cliniche 1902. 23, No. 105.) c

Klinische Beobachtungen über Agurin.

Von F. Montag.

Verf. hat das schon von anderen Seiten gut empfohlene Mittel als gutes Diureticum kennen gelernt, das vor Diuretin und Digitalis, welche in dieser Beziehung gleichwertig sind, den Vorzug hat, daß schädliche Nebenwirkungen fehlen. Es wurde zum Teil recht lange verabreicht, dabei stets ohne irgend welche Beschwerden, abgesehen von leichten Durchfällen bei einem Patienten, gut vertragen. Am meisten ist es zu empfehlen bei durch Herzkrankheiten bedingter Hydropsie, bei mit Ergüssen einhergehender Pleuritis und Perikarditis. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 61.) sp

Kreosol gegen Pneumonie.

Von Bernhard Friedemann.

Verf. berichtet über überraschend gute Erfolge in 14 Fällen. Das Mittel wird am besten in Emulsion und, da es gut vertragen wird, in möglichst großen Dosen, für Erwachsene 6—8 g, gegeben. Es tritt scharfer Abfall der Temperatur und schnelle Besserung des Allgemeinbefindens ein. In einem Falle wurde nach Aussetzen des Mittels ein Wiederaufflammen der Krankheit beobachtet. Die Wirkung dürfte als bakterizide und entwickelungshemmende zu betrachten sein. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 95.) sp

Die Wirkungen der Gärung auf die Zusammensetzung von Apfelwein und Essig. Von C. A. Browne jr. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 16.)

Ein Beitrag zur Chemie der Ermüdung. Von Henry Winston Harper und Margaret Holliday. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 33.)

Untersuchungen über natürliche und künstliche Milzbrandimmunität. Von Oskar Bail. (Centralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 343.)

Eine Studie über Immunisations-Hämolyse, Agglutinine, Präzipitine und Koaguline bei Kaltblütern. Von Hideyo Noguchi. (Centralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 353.)

Die Wirkung des Blutes von Kaltblütern in bezug auf Hämolyse, Agglutination und Präzipitation. Von Hideyo Noguchi. (Centralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 362.)

Neue Untersuchungen über das Arsen im Organismus. Gegenwart dieses Metalloids in der Tierreihe. Von Gabriel Bertrand. (Ann. de l'Institut Pasteur 1903. 17, 1.)

Einfluß der stereochemischen Konfiguration der Glykoside auf die Aktivität der hydrolytischen Diastasen. Von Henri Pottevin. (Ann. de l'Institut Pasteur 1903. 17, 31.)

Über Eiweißsynthese im Tierkörper. Von O. Loewi. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 48, 303.)

Über den Verlauf der Ausscheidung des Jodkaliums im menschlichen Harn. Von Henri Anten. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 48, 331.)

Über die Ursache der Atemlähmung bei der Coniin- und Blausäurevergiftung. Von H. Hayashi und K. Muto. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 48, 356.)

Über Allantoinausscheidung bei Intoxikationen. Von Julius Pohl. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 48, 368.)

Über die Resorption wässriger Salzlösungen aus dem menschlichen Magen. Von Th. Pfeiffer. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 48, 439.)

Zur Pharmakologie der Camphorgruppe. Von Herm. Hildebrandt. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 48, 451.)

Eine eigentümliche Form der Quecksilbervergiftung. Von H. J. Bing. (Arch. Hyg. 1903. 46, 200.)

Zur Kenntnis des Mechanismus der künstlichen Immunität gegen Pest. Von Gottlieb Markl. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 244.)

Ausfällung bakterizider und globulizider Blutferrimente durch Pflanzenschleim. Von von Lingelsheim. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 308.)

9. Hygiene. Bakteriologie.**Fluornatrium gegen Pilze.**

Von Th. Bokorny.

Eine 2-proz. Fluornatriumlösung zeigt selbst bei jahrelangem Stehen keine Pilzvegetation. Frisches Fleisch, mit einer solchen Lösung übergossen und in einem bedeckten Gefäße stehen gelassen, zeigte nach drei Jahren keine Spur von Fäulnis- oder sonstigen Bakterien. Ebenso verhielten sich Pflanzenblätter. Verf. nimmt deshalb an, daß eine solche billig herzustellende 2-proz. Fluornatriumlösung anstatt Spiritus zum Konservieren von Pflanzen und Tieren zu verwenden sein dürfte. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 91.) s

Der rote Brenner des Weinstockes.

Von Herm. Müller-Thurgau.

Der rote Brenner ist eine von anderen Erkrankungen bestimmt unterscheidbare Blattkrankheit, welche Rot- und Weißweinsorten befallt und bei stärkerem Auftreten vollkommene Unfruchtbarkeit und schlechtes Gedeihen der Stöcke zur Folge hat. Die erkrankten Blattpartien erscheinen bei Rotweinen intensiv rot, wein- bis scharlach- und purpurfarben, mit grünem Saum infolge Zerstörung des Chlorophylls; bei Weißweinen sind die Flecken zunächst gelb, oft fast weiß und erst späterhin hellrotbraun. Man stand der Krankheit bisher völlig wehrlos gegenüber, da man ihre Ursache nicht kannte. Durch die vorliegende Untersuchung wird der Beweis erbracht, daß stets die Infektion mit einem bestimmten Fadenpilze die Ursache ist, der bisher sich der Entdeckung entzog, weil er nur im Blattnerve und zwar im Inneren von Gefäßen lebt und daher erst beim Längsschnitt durch einen erkrankten Nerv mit einiger Sicherheit sichtbar wird. Er bildet meist dünne Hyphen mit spärlichen Querwänden, ausgezeichnet durch geschlängelte oder häufiger noch schraubenförmige Wachstumsrichtung. Züchtung und Wuchsformen werden eingehend beschrieben. Sporen konnten bei künstlicher Züchtung nicht beobachtet werden. Aber auf überwinterten Weinblättern aus Infektionsgebieten fanden sich Apothecien, die sehr lange haltbar sind, nach Benetzung rasch Ascii und Sporen ausbilden, welche letztere die charakteristischen Hyphen auskeimen lassen. Auf Grund der beobachteten Erscheinungen wird der Brennerpilz als Pseudopeziza tracheiphila bezeichnet. Die Beobachtungen über die Lebens- und Verbreitungsweise lassen als bestes Vorbeugungsmittel die Erhaltung eines gewissen Wassergehaltes ansehen. Man soll der Rebe die Ausbildung eines reich entwickelten Wurzelsystems ermöglichen und dafür sorgen, daß der Boden genügende wasserhaltende Kraft besitzt. Direkte Bekämpfung der Infektion gelingt durch frühzeitige Bespritzung (Ende Mai bis Anfang Juni) mit Bordeauxbrühe. (Centralbl. Bakteriol. 1903. [II] 10, 8, 48, 81, 113.) sp

Ein Apparat für Anaerobenkultur.

Von S. S. Mereshkowsky.

Das Wesentliche des billigen und handlichen Apparates besteht darin, daß in einen kupfernen Untersatz, dessen oberer doppelwandiger Teil eine Rinne bildet, ein als Glocke dienendes Becherglas luftdicht eingekittet wird mit einem Kitt, der zwar bei Brutwärme noch fest bleibt, durch kochendes Wasser aber leicht erweicht. Es wird hierfür empfohlen, dem Mendelejeffschen Kitt 1 T. gepulverten Bimstein und 3,5 T. Kolophonium zuzufügen. Durch den Boden gehen drei Röhren, von denen zwei der Zu- bzw. Ableitung des Wasserstoffgases dienen, die dritte als Sicherheitsventil; diese ist am äußeren Ende zugeschmolzen und mit einer kleinen, mit Gummischlauch überzogenen Öffnung versehen. (Centralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 392.) sp

Eine neue Färbemethode der Bakteriengeißeln.

Von E. Gemelli.

Auf durch Kochen in Schwefelsäure-Kaliumbichromatlösung, dann durch Spülen mit Wasser und schließliches Verweilen in Alkohol sorgfältig gereinigte Deckgläser wird je ein Tropfen von der Verdünnung je einer Platinöse Bakterienkultur von passendem Alter, das für die einzelnen Arten verschieden ist, in 5 ccm Wasser gebracht. Der Tropfen breitet sich gleichmäßig aus; man läßt ihn langsam unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium eintrocknen, legt dann 10—20 Min. in 0,25-proz. Lösung von Kaliumpermanganat und nach gutem Abspülen mit destilliertem Wasser für 15—20 Min. in eine Mischung von 20 T. 0,75-proz. Chlor-

calciumlösung und 1 T. 1-proz. Neutralrotlösung. Man soll auf diese Weise sicher schöne Geißelformen ohne Niederschläge erhalten. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 316.) *sp*

Über eine farblose Bakterie, deren Kohlenstoffnahrung aus der atmosphärischen Luft herrührt.

Von M. W. Beijerinck und A. van Delden.

Aus Gartenerde konnte mittels geeigneter, durch Dinatriumphosphat alkalischer Mineralnährlösung eine Bakterie isoliert werden, Bacillus oligocarbophilus genannt, die auf Nährböden, welche lösliche organische Substanzen in irgend erheblicher Menge enthalten, nicht gedeiht, bei Abwesenheit solcher aber auf festen wie auf flüssigen Nährböden gezeitet werden kann. Als Stickstoffnahrung können Nitrate, Nitrite oder Ammoniumsalze Verwendung finden. Nitrifikation findet in der Reinkultur nicht statt. Von den in der Luft enthaltenen Kohlenstoffverbindungen, welche von dem Oligocarbophilus assimiliert werden, konnte Kohlensäure als Nährmaterial durch die Versuche ausgeschlossen werden. Es handelt sich wahrscheinlich um die zuerst von Karsten entdeckte, neuerdings besonders von Henriet untersuchte flüchtige Verbindung, welche bei langer Berührung mit Alkali in Kohlensäure übergeht und angeblich auch Stickstoff enthalten soll. Vielerlei Fragen über die Biologie des interessanten Mikroben sollen noch durch weitere Versuche entschieden werden. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [II] 10, 33.) *sp*

Bakteriologische Untersuchung der Haarwurzeln der Zuckerrübe.

Von Alois Velich.

Verf. studierte den Einfluß verschiedener Dünger auf Bakterien in mit Zuckerrüben bepflanztem Boden und hat zuerst die an der Rübe hängende Erde bakteriologisch untersucht, indem er immer 1 g derselben in üblicher Weise mit Wasser ausschüttelte, 1 cm der Lösung auf Agarplatten impfte und im Thermostaten auf 38° erwärmte. Er bekam gelblich gefärbte Kolonien, die sich als Kolonien des von Laxa beschriebenen Clostridium gelatinosum erwiesen. Da aber der betreffende Boden mit Saturationsschlamm gedüngt war, so war es nicht ausgeschlossen, daß die Sporen durch diesen mitgeführt wurden. Ein anderer Boden wurde untersucht, und dieselben Kolonien wurden gefunden. Um festzustellen, ob der Bazillus auf der Rübe haftet oder auch überhaupt in der von der Zuckerrübe entfernten Erde sich befindet, wurde eine Reihe Versuche durchgeführt, die zu folgendem Resultate führten: Es läßt sich vermuten, daß zwischen diesem Bazillus und den zuckerbildenden Pflanzen Beziehungen existieren. Die Vermutung wird durch nachstehende Umstände unterstützt. Smith¹⁸⁾ hat in Produkten aus Zuckerrohr Bacillus levaniformans beschrieben, der mit dem Clostridium gelatinosum (Laxa) identisch zu sein scheint. Verf. hat letzteren sogar direkt auf dem Zuckerrohr konstatiert, ebenso hat er seine Sporen in den Zuckerrübenknäueln gefunden. Es ist wahrscheinlich, daß der Bazillus mit dem Rübensamen in den Boden eingeführt wird, in der Nähe der Wurzel sich vermehrt und dann durch die Wurzelfasern sich weiter verbreitet. Durch Staub werden die Sporen auf Blätter und Rübenknäuel übertragen. Es ist sicher, daß Clostridium, das in allen Zuckerprodukten vorkommt, besonders von der Wurzelfaser stammt. (Listy cukrovarnické 1903. 21, 14, 213.) *jc*

Ein Beitrag zur Frage der Pathogenität des Bacillus subtilis, besonders für das Auge. Von B. Kayser. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 241.)

Pestbazillen im Blute. Von William J. Calvert. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 247.)

Das Vorkommen von Bakterien und die Flimmerbewegung in den Nebenhöhlen der Nase. Von Fr. Törne. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 250.)

Virulenzunterschiede verschiedener Tuberkelbazillenkulturen. Von D. Veszpremi. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 255.)

Die Züchtung von Gonokokken auf „Thalman-Agar“. Von S. H. Brongersma und Th. H. van de Velde. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 311.)

Über den Nachweis der Typhusbazillen im Wasser nach der Methode von Dr. A. W. Windelbandt. Von E. Schepilewsky. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 394.)

Botrytis parasitica Cavara, die von ihr verursachte Tulpenkrankheit, sowie deren Bekämpfung. Von J. Ritzema Bos. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [II] 10, 18, 89.)

Billige Sterilisatoren. Von C. Stich. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 151.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Epsom-Salz in Wyoming.

Von Wilbur C. Knight.

In Albany County, 20 Meilen nördlich von der Rock-River-Station kommt auf einem Hochplateau in einer Einsenkung ein großes Epsomitlager vor. Im Frühjahr sind die Lager mit Wasser bedeckt, sie trocknen jedoch bald aus und hinterlassen eine Schicht von festem Epsomit bzw. einem Gemenge von Sand und Salz. Ein Loch von 10 Fuß Tiefe erreichte den Grund des Lagers nicht. Das Magnesiumsulfat kommt zusammen mit Natriumsulfat vor, beide, der Epsomit und der Mirabilit, stammen aus zersetzten Sandsteinen. Die höchsten Stellen des Salzlagers

bestehen in der Hauptsache aus Glaubersalz, die niederen Bassins enthalten hauptsächlich Magnesiumsulfat. Wie mitgeteilte Analysen zeigen, wechselt die Zusammensetzung der Salze von den höheren nach den niederen Lagern, indem Natriumsulfat von 95,48 auf 25,61 Proz. fällt, umgekehrt das Magnesiumsulfat von 4,26 bis zu 70,11 Proz. zunimmt, ebenso der Kochsalzgehalt von 0,28 auf 5,28 Proz. ansteigt. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 259.) *u*

Obersilurische und devonische Kalksteine in der Prager Umgebung.

Von Emil Schiffner.

Verf. beschreibt die physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung verschiedener Kalksteine, Tonschiefer und Tone, die in der Prager Gegend zur Zementfabrikation dienen. Das eigentliche silurische und devonische Becken, das auf dem Schiefer der Etage Ee₁ liegt, besteht aus zu unterst liegenden schwarzen Kalksteinen, darauf kommen bis 10 m mächtige Flötze von blaugrauem Kalkstein (Barrande Et. Ee₂), dann folgen ohne einen Übergang abwechselnd Schichten von Schiefer und grauen devonischen Kalksteinen in dünnen Schichten, und auf denselben liegen ganz oben von Diluvialton bedeckte Kalksteine der Et. Gg (meist schon abgebaut). Der schwarze Kalkstein (Ee₂) enthält bituminöse Substanzen; sein Hydraulitätsfaktor ist 12,88, Gesamtalkali 45,78, Gesamt-Glühverlust 41,50, die Menge von CaCO₃ schwankt zwischen 88,12 und 77,45 Proz. Derselbe wird zur Zementfabrikation verwendet. Der mit diesem Kalkstein schichtenweise vorkommende Schiefer enthält wechselnde Mengen von Kalkstein und zwar an den Kontaktstellen mit Kalkstein 23,69 Proz. CaCO₃, dagegen in den inneren Schichten nur 15,63 Proz. CaCO₃; sein spez. Gewicht ist = 2,6, Hydraulitätsfaktor 67,71, Gesamtbasen 14,46, (= CaO, MgO, Na₂O, K₂O), Glühverlust 17,83. Der blaugraue Kalkstein (Et. Ee₂) ist mit Adern von weißem Kalkstein durchdrungen, teilweise grobkristallinisch und pyritartig, teilweise feinkristallisiert; letzterer enthält in 100 T.

In HCl Unlösliches	1,62	Proz.	
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,76	„	
CaO	52,38	„	
MgO	1,30	„	Sein Hydraulitätsfaktor 2,38
Alkalien	0,37	„	Gesamtbasen . . . 54,05 Proz.
SO ₃	0,09	„	Gesamt-Glühverlust . 43,06 „
CO ₂	42,21	„	
Glühverlust	0,85	„	
	99,58	Proz.	

Dieser Kalkstein wird als Saturationalkalkstein verwendet und gibt gebrannt auch einen ausgezeichneten Kalk. Der devonische Kalkstein (Et. Ff₁) ist grauschwarz und fein kristallinisch. Unter dem Mikroskope bemerkt man, daß die größeren Kalksteinkristalle in einer kieselligen mit kleineren Kristallen von Kalkstein durchdrungenen Masse eingebettet sind. Er enthält in 100 T.

SiO ₂	30,83	Proz.
Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	1,83	„
CaO	37,54	„
MgO	0,56	„
CO ₂	29,64	„
	99,90	Proz.

Der in der folgenden Schicht sich findende Kalkstein ist rosa gefärbt, grobkristallinisch und gehört zu den dolomitischen Kalksteinen, er verwittert rasch und ist pyritartig. Die letzte Schicht Gg₁ enthält Kalksteine, die vorzüglichen hydraulischen Kalk liefern; sie enthalten:

SiO ₂	12,53	Proz.
Al ₂ O ₃	2,87	„
Fe ₂ O ₃	2,09	„
CaO	43,72	„
CO ₂	35,34	„
MgO	1,72	„
Glühverlust	1,36	„
	99,61	Proz.

Von den angegebenen Analysen von Tonen seien noch folgende erwähnt:

Ungeschlämmter Ton:	I.	II
Teil, aus reinem Ton bestehend	38,62	34,85
reiner Quarz	34,33	16,45
CaCO ₃ (volumetrische Bestimmung)	18,50	43,50
Verhältnis zwischen Ton und Quarz	1:0,8	1:0,4

Ein geologisches Profil und ein Diagramm sind beigelegt. (Časopis pro průmysl chemický 1903. 13, 2, 33.) *jc*

Neue Kupfererzfunde in Norrbotten.

Von E. Svedmark.

In der Nähe von Gellivara wurden vor einigen Jahren verschiedene Kupfererzablagerungen erschürft. Jetzt sind südlich und südöstlich von Nautanen am Liikavaraberg wieder einige Aufschlüsse gemacht worden. Das Gestein besteht aus Granulit, in diesem befinden sich Adern von Buntkupfererz, Kupferkies und Magnetit. Die Erze treten bald als Imprägnation (Buntkupfererz), bald als Sprungfüllung (meist Kupferkies) auf. Über die Aussichten auf lohnenden Abbau läßt sich vorläufig noch nichts sagen. Südöstlich von Nietsajoki findet sich im Granulit ebenfalls Buntkupfererz und Kupferglanz, sowie im Quarz gediegenes Gold. Die Erze enthalten zum Teil 34,7, auch 50,5 Proz. Kupfer. (Glückauf 1903. 39, 104.) *u*

¹⁸⁾ Centralbl. Bakteriologie. 1902. (I) 596.

12. Technologie.

Die kalkhaltigen Tone des Grünstädter Beckens.

Von Schiffer und Kircher.

Im Grünstädter Becken in der Pfalz finden sich neben den bekannten und geschätzten feuerfesten Materialien kalkhaltige Tone, welche in ihrer Zusammensetzung den Veltener Töpfertonen, die in der Mark Brandenburg in ausgedehnter Weise zur Kachelofenfabrikation benutzt werden, gleichen. Die Pfälzer Tone haben folgende durchschnittliche Zusammensetzung: 41,71 Proz. SiO_2 , 12,98 Proz. Al_2O_3 , 4,70 Proz. Fe_2O_3 , 24,46 Proz. CaO , 2,20 Proz. MgO , 1,71 Proz. Alkali, 4,83 Proz. H_2O . Sie finden in der Töpferei Anwendung. (Sprechsaal 1903. 36, 193.) τ

Basische feuerfeste Steine.

Von Rochmanow.

Kalkstein oder Kreide wird zerkleinert und durch Sieben zwei Korngrößen von 1—1,5 mm und von 0,5—1 mm hergestellt; beide Korngrößen werden zu gleichen Teilen miteinander gemischt und sodann 80 Gew.-T. dieser Mischung mit 20 Gew.-T. frisch gelöschtem Kalk, dem 10 Proz. möglichst tonerdereicher feuerfester Ton zugesetzt sind, gemengt und unter Zusatz von Wasser geformt. Die Steine, die nach dem Trocknen bei hoher Temperatur gebrannt werden, sollen sich durch große Festigkeit auszeichnen; läßt man auf die gebrannten Steine Wasser einwirken, so hydratisieren sich die Kalkkörnchen, ohne den Stein zu zersprengen, das Hydrat füllt die Poren aus und macht den Stein nur noch dichter. Bei einer Zusammensetzung des Kalksteines von 50 Proz. CaO , 49 Proz. CO_2 und 1 Proz. sonstiger Beimengungen und bei Verwendung eines der reinen Tonsubstanzen Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ möglichst entsprechenden feuerfesten Tones haben die Steine annähernd eine Zusammensetzung von 94,7 Proz. CaO , 1,6 Proz. Al_2O_3 , 1,8 Proz. SiO_2 und 1,9 Proz. Sonstiges. Dolomite mit 3—7 Proz. Ton dürften ein gutes Rohmaterial für diese neuen Erzeugnisse sein, die besonders für die Sinterzone der Zementbrennöfen als Ofenfutter in Betracht kommen. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 108.) τ

Futter für Drehrohröfen.

Von J. Jackson.

Ein Ausfüttern der Drehrohröfen mit einer Mischung von 90 Gew.-T. gemahlenem Feuerstein und 10 Gew.-T. totgebranntem Kalk, Magnesia oder Zement, die mit Wasserglas zu einem plastischen Brei angerührt werden, soll sich als zweckmäßig erwiesen haben, da das Futter sehr hart wird und mit großer Zähigkeit an dem Eisenmantel haftet. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 131.) τ

Die Steinau-Feuerung, eine verbesserte Planrost-Feuerung zur Vermeidung der Rauch- und Rußplage.

Um eine Planrost-Feuerung sparsam, ohne Rauch- und Rußplage, mit jeder für den Dampfkesselbetrieb geeigneten Kohlenart betreiben zu können, muß folgendes beachtet werden: Bei der Beschickung darf der Feuerraum nicht abgekühlt werden und die aufgegebene Kohle die Glut der Feuerfläche nicht abdämpfen; plötzliche heftige Gasentwickelungen nach der Kohlenaufgabe und bei dem Schüren sind zu vermeiden, wo-

Excentern drehbar und auf dem einen Ende mit einem Hebel mit Gewicht versehen. Durch Umlegen dieses Hebels können die zum Abschlacken niedergelegten Klappen festgelegt werden. Während die Muldenschaufel auf Stativ und Stange ruht, wird sie gefüllt. Die Beschickung erfolgt, indem man die gefüllte Muldenschaufel vom Stativ abhebt und in den Feuerraum einschiebt; es legen sich dann zwei nebeneinander befindliche Beschickungsklappen an der Einführungsstelle nieder, während die anderen Klappen geschlossen bleiben, die Schaufel füllt die Öffnung nahezu aus, wodurch ein Einströmen kalter Luft in den Feuerraum, sowie eine Belästigung des Heizers durch die Feuerglut vermieden wird. Durch Umdrehen und Herausziehen der Schaufel aus dem Feuerraum, wobei sich die Klappen selbsttätig wieder schließen, sind die Kohlen in der Längsrichtung der Einführungsstelle als gedrängter Kohlenstrang in Schaufelbreite bis zur Feuerbrücke auf dem Rost abgelagert, während der größte Teil der Feuerfläche von frischen Kohlen unberührt und glühend erhalten bleibt. Aus diesem auf dem Rost abgelagerten Kohlenstrange entwickeln sich die Gase nur allmählich, so daß die zwischen den sehr engen Fugen der mit gehobelten Schlußseiten versehenen Beschickungsklappen hindurchziehende geringe Menge von Verbrennungsluft genügt, um im Verein mit der stets vorhandenen Glut der Feuerfläche eine vorteilhafte rauchfreie Verbrennung zu erzielen. Zum Schüren braucht nur je eine der Beschickungsklappen niedergelegt zu werden, wodurch wiederum ein Eintritt kalter Luft in den Feuerraum und eine Belästigung des Heizers durch die Wärmestrahlen vermieden wird. Jeder Planrost läßt sich durch Vorbau einer passenden Feuerungs-Stirnplatte zu einer Steinau-Feuerung umändern. c

Über neuere Maschinen für die Knochenverarbeitung.

Bei der Knochenverarbeitung bildet eine zweckentsprechende Vor- und Nach- bzw. Schrotzerkleinerung des Materials eine wesentliche Rolle, und in dieser Hinsicht bieten die betreffenden Maschinen der Maschinenfabrik Max Friedrich & Co. in Leipzig-Plagwitz besondere Vorteile. Bei dem Vorbrecher bestehen die vorwiegenden Verbesserungen in folgenden: schraubenartige Anordnung der auf der stählernen Schlagwelle armierten Stahlmesser, Ringschmierlager, umkipparer Einwurftrichter, welcher in Scharnieren geht, wodurch das Nachsehen und Auswechseln der Messer sehr erleichtert wird; auch hat der Einschütttrichter diejenige Einwurfgröße, daß die größten Knochen ohne Vorzerkleinerung den Brecher passieren können. — Für die weitere Schrotzerkleinerung, wie sie sich für Leim-Extraktion vorteilhaft erwiesen hat, dienen dann die Schrotbrecher derselben Firma. Diese haben den Vorzug, daß die Maschine mit extra kleiner Messerteilung arbeitet und hierbei auch schraubenförmige Anordnung, sowie ferner Lagerung der Welle in Schwebelagern mit Einstellung durch Stellschrauben Anwendung findet, um Korngröße und Leistungsfähigkeit zu regulieren. Außerdem sind die Schwungräder mit Bremsvorrichtung versehen, und neuerdings werden auch die Schrotbrecher mit Ringschmierlagern ausgeführt. c

Über den Einfluß der Glasigkeit, der Blattkeimlänge, der Körnergröße und der Beschaffenheit des Malzmehles auf die Zusammensetzung der Würze.

Von E. Jalowetz und G. Ewald.

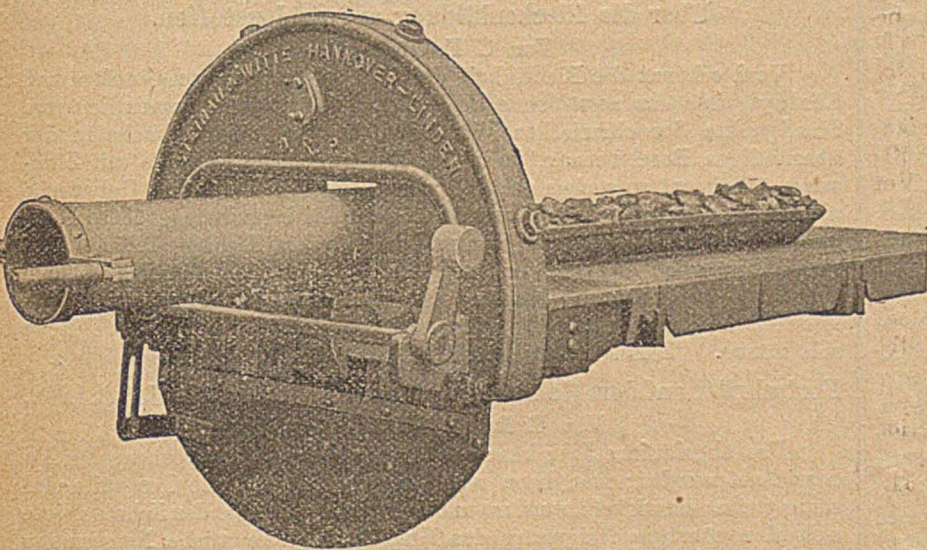
Die Extraktausbeuten sind am größten bei mehligem Körnern und am kleinsten bei glasigen, gleichgültig ob Fein- oder Grobschrot verarbeitet wurde, die Reduktion gegen Fehlingsche Lösung ist beim ehligem Körnern wesentlich größer als bei glasigen, auch verzuckert die Würze aus mehligem Körnern rascher und ist auch klarer und heller. Der Einfluß der Blattkeimlänge auf die Extraktausbeute, sowie auf den Maltosegehalt, ist kein nennenswerter, dagegen nimmt der Dextringehalt mit großer Regelmäßigkeit mit der Zunahme der Blattkeimlänge ab. Dieses Resultat ist für die Brauerei von großer Bedeutung, da in der längeren oder kürzeren Entwicklung des Blattkeimes die Möglichkeit vorliegt, Malze bzw. Biere von gewünschtem Dextringehalte zu erzeugen. Bekanntlich beeinflusst ein hoher Dextringehalt die Qualität des Bieres sehr günstig. Am günstigsten ist die Würzezusammensetzung des Malzes mit $\frac{2}{3}$ und $\frac{3}{4}$ Kornlänge. Der Einfluß der Korngröße drückt sich durch eine Steigerung des Extraktgehaltes aus, ebenso wächst auch der Dextringehalt mit der Korngröße. Zur Prüfung des Einflusses der Beschaffenheit des Malzmehles wurde das Malzschrot in Spelzen, Gries und Mehl sortiert. Die Extraktausbeute ist bei den Spelzen am kleinsten, beim Mehl am größten, das Mehl gibt eine Extraktausbeute von 90,5 Proz. Die Zusammensetzung der Extrakte bezüglich der Kohlenhydrate ließ keine Abweichungen erkennen. Das Würzeextrakt, das aus den Spelzen gewonnen wurde, besaß den gleichen Dextringehalt wie das des Mehles. (Allgem. Ztschr. Bierbr. u. Malzfabr. 1903. 31, 73.) ρ

Über den Eisengehalt von Bieren sowie über dessen Beziehung zum Eisengehalt des Peches.

Von J. Brand.

Anschließend an seine frühere Mitteilung¹⁰⁾, in welcher Verf. auf die eisenlösenden Eigenschaften des Bieres aufmerksam machte, kommen

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 69.



durch die Zuführung von Verbrennungsluft oberhalb der Rosten sehr eingeschränkt werden kann. Die Feuertür der Steinau-Feuerung (der Firma Steinau & Witte, Hannover-Linden) wird nun, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit einer Reihe drehbarer Beschickungsklappen verschlossen, durch welche die Rostfläche auf jeder Stelle ihrer ganzen Breite mittels einer Muldenschaufel beschickt werden kann. Die Beschickungsklappen sind um eine gemeinschaftliche wagerechte Achse drehbar und je durch ein Gegengewicht derart ausbalanciert, daß sie sich leicht niederlegen und wieder aufrichten können. Vor diesen Beschickungsklappen befindet sich eine wagerechte Stange, die als Ruhepunkt für die Muldenschaufelspitze dient, während der hintere Teil der Schaufel auf einem drehbaren Stativ ruht. Diese wagerechte Stange ist in

einige Versuche aus der Praxis zur Veröffentlichung, bei welchen der verschlechternde Einfluß der eisernen Spundbüchsen auf das Bier mit Sicherheit festgestellt wurde. Zum qualitativen Nachweise des Eisens im Biere benutzt Verf. die bekannte Rhodanreaktion und Ausschütteln mit Äther, auf diese Weise konnte im Biere Eisen in der Verdünnung 1:10 Mill. unzweifelhaft nachgewiesen werden, während bereits ein Eisengehalt von 1:1 Mill. durch den Geschmack nicht immer mehr mit Sicherheit erkannt werden konnte. Der Eisengehalt von Bier, welche durch Lagerung in Fässern mit eisernen Spundbüchsen einen solchen angenommen hatten, betrug im höchsten Falle 0,5 g auf 1 hl. Meist bewegte er sich zwischen 0,1—0,3 g pro 1 hl. Da wiederholt in Fällen, wo das Bier Eisengeschmack zeigte, dem verwendeten eisenhaltigen Pech die Schuld zugeschoben wurde, führte Verf. in dieser Richtung einige Versuche aus. Bekanntlich nimmt Pech, wenn es in eisernen Kesseln erhitzt wird, größere Mengen Eisen auf.^{o)} So zeigten Pech aus modernen Einspritzapparaten durchschnittlich einen Eisengehalt von 0,42 Proz. Hieraus berechnet sich eine jährliche Abnahme des Apparates um das respektable Gewicht von fast 32 kg. Um mit Sicherheit festzustellen, ob ein solch eisenhaltiges Pech im Stande sei, den Biergeschmack ungünstig zu verändern, wurden mit solchem Pech Glasflaschen ausgepicht und in diesen helle und dunkle Biere 4 Wochen gelagert. Es konnte nach dieser Zeit Eisengeschmack nicht konstatiert werden, auch war die Rhodanätherreaktion nur eine ganz minimale. Verf. macht noch darauf aufmerksam, daß es nicht angängig ist, was manchmal geschieht, beim Vorhandensein von Eisenoxyd in der Asche des Pechs einen Schluß zu ziehen, daß das Pech eine absichtliche Färbung mit Eisenoxyd erhalten habe. Die Pech, welche zwecks Reinigung bei ihrer Bereitung in eisernen Gefäßen erhitzt wurden, sind bereits daraus eisenhaltig geworden. Dieses Eisen wird selbstverständlich in der Asche gleichfalls als Eisenoxyd gefunden. Derartige Pech lösen sich vollständig in Äther ohne Hinterlassung von Eisenoxyd, während Pech, welchen Eisenoxyd oder andere Mineralfarben als Färbemittel zugesetzt waren, bei der Behandlung mit Äther diese Substanzen ungelöst zurücklassen. (*Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 134.*) *q*

Baryumaluminat zur Saftreinigung.

Von Rembert.

Außer zur Reinigung kalkreichen Speisewassers hat Verf. dieses Präparat auch zur Reinigung der Zuckersäfte sehr geeignet befunden und macht hierüber einige vorläufige Mitteilungen. (*Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 747.*)

Baryumaluminat wurde zu gleichem Zwecke schon 1861 von Jacquemart empfohlen, und seither noch öfter, bisher aber stets ohne dauernden Erfolg. l

Über Zentrifugen.

Von Daude.

Verf. gibt eine Zusammenstellung der neueren Zentrifugen-Konstruktionen für Rübenzuckerfabriken und erörtert an der Hand zahlreicher Abbildungen deren wichtigste Systeme. (*Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 41.*) *l*

Überreißeln von Wasser über die barometrische Höhe hinaus.

Von Ehrenstein.

Verf. kennt diese Erscheinung nur von Gegenstrom-, nicht von Parallelstrom-Kondensatoren her und erinnert, daß er solche schon 1864 in die Industrie eingeführt und seither mit vielen Verbesserungen versehen hat, die er näher bespricht, und die jedermann ohne Entgelt zur Verfügung stehen. (*Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 523.*) *l*

Reinigung der Zuckerfabriks-Abwässer.

Den ausführlichen Protokollen über die in sieben Zuckerfabriken vorgenommenen Besichtigungen seitens der staatlichen Kommission (46 S. mit vielen Plänen und Zahlenangaben) ist zu entnehmen, daß maßgebende Resultate noch in keiner Hinsicht gewonnen wurden, und daß anscheinend das alte Elsässersche Verfahren immer noch am besten funktioniert. Fraglos ist allerdings und wird durch die Erfahrung bestätigt, daß zum Rieseln geeignete Terrains in vielen Fällen fehlen oder nicht zu beschaffen sind und in anderen nicht dauernd vorhalten, so daß bald neue kostspielige Einrichtungen nötig werden. In einigen Fällen hat sich, besonders für kleine Wasserläufe, das wöchentlich einmalige Ablassen des angesammelten Wassers besser bewährt als der kontinuierliche Abfluß. Ob fraktionierte Kalkbehandlung Vorteile gegenüber der summarischen bietet, ist zweifelhaft und soll durch Laboratoriumsversuche geprüft werden. — Der k. Prüfungsanstalt ist es gelungen, *Leptomitus lacteus* in Reinkultur auf Mehlwürmern zu züchten. (*Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 26; allgem. Teil.*)

Ein großer Teil der zu untersuchenden Fragen kann jedenfalls durch Besichtigungen nicht gelöst werden, sondern allenfalls nur durch andauernde Kontrolle seitens erfahrener Sachverständiger an Ort und Stelle. l

Verbrennung der Melasse.

Von Fr.

Eine russische Zuckerfabrik verwendete ihre (schwer verwertbare) Melasse, durch Zerstäubung gegen die glühende Kohlenschicht auf den

Dampfkesselrosten, zur Verbrennung, wobei $1\frac{1}{3}$ T. etwa 1 T. Kohle gleichwertig waren. (*Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 499.*)

Vor einigen Jahren, als 1 Ztr. Melasse 75—80 Pf kostete, haben deutsche Fabriken schon analoge Versuche gemacht. l

Über Frostrüben. Von Gonnermann. (*Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 523.*)

Vorrichtung zum kontinuierlichen Putzen der Kesselrohre. Von May. (*Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 290.*)

Die Salzsiederei in Kansas. Von W. Crane. (*Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 224.*)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Beiträge zum Schwefelgehalt der Wolle.

Von C. F. Göhring.

In Wollplüsch wurde der aus gebleichter Baumwolle bestehende Untergrund beim Dämpfen, sowie beim Brühen schwarzstreifig. Die schwarzen Streifen bestanden aus Schwefelblei, und die Baumwolle erwies sich als bleihaltig. Die Ursachen des Bleigehaltes können verschiedene sein. In diesem Falle lag die Gewißheit vor, daß das Blei in die Baumwolle durch Bleichen in einem mit Blei ausgeschlagenen Vakuumkessel hineingebracht wurde. Die Schwefelbleibildung wurde durch den Schwefelgehalt der Wolle bewirkt. (*Färber-Ztg. 1903. 14, 53.*) *z*

Über eine Fleckenbildung in Seidenstoffen.

Von G. v. Georgievics und A. Müller.

Seit ungefähr 7 Jahren leidet die Seidenindustrie unter einer eigentümlichen Fleckenbildung in Seidenstoffen, die sich allmählich beim Lagern entwickelt und schließlich die Gewebe morsch werden läßt. Während Gnehm, Roth und Thoman²¹⁾ diesbezüglich zu keinem bestimmten Resultate kamen, glaubt Sisley²²⁾, im Chlornatrium die Ursache erkennen zu müssen. Die Verf. halten nach ihrem mikroskopischen Befunde der Bruchstellen die Ursache für eine mechanische und zwar durch die Bildung von Eisenoxyd bewirkte. Die Farbe der Flecke erinnert sehr an Eisenoxyd, und tatsächlich fanden sie in allen Teilen solcher Stoffe Eisen in geringer Menge, an den fleckigen Stellen hauptsächlich als Oxyd, an den nichtfleckigen ganz oder größtenteils als Oxydul. Das Eisen ist daher mit den rötlichen Flecken in Verbindung zu bringen, und zwar scheint die Faser durch Übergang des Eisenoxyduls in die Oxydform spröder zu werden. Es erklärt dies, weshalb diese Flecken hauptsächlich beim Färben mit basischen Farbstoffen auftreten, indem diese in schwach essigsäurem Bade gefärbt werden; das stets in der Seide enthaltene Eisen wird darin nicht genügend gelöst, während dies in den stark sauren Bädern der Säurefarbstoffe der Fall ist. Da es technisch unmöglich ist, eisenfreie Seide und eisenfreie Chemikalien zu verwenden, so empfehlen die Verf., den Pinkbädern genügend Zinnchlorür zuzusetzen, um alles Eisenchlorid in Eisenchlorür überzuführen, welches von der Seide nicht aufgenommen wird. Ferner versetzen sie die Wasserglasbäder mit Wasserstoffsperoxyd, um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, und endlich avivieren sie mit Schwefelsäure statt mit Essigsäure oder Weinsäure. (*Textil- u. Färberei-Ztg. 1903. 1, 67, 75.*) *z*

Über die Fleckenbildung auf Seidenstoffen.

Von C. F. Göhring.

Verf. erkennt die Richtigkeit der Untersuchungen von Gnehm und Sisley (*siehe das vorstehende Referat*) an, betont aber, namentlich vom Standpunkte des chemischen Wäschers, daß die letzte Ursache in der übermäßigen Beschwerung, ja in der Beschwerung der Seide mit Zinnsalzen überhaupt zu suchen sei, und warnt entschieden vor dem Gebrauche zinnbeschwerter Seide für Waren, von welchen irgendwie größere Haltbarkeit verlangt werde, also namentlich besseren Kleider- und Fahnenstoffen, während bei billigen, der Mode unterworfenen und schnellem Verschleiß ausgesetzten Waren, wie mancher Art Shlipsstoffen und Bändern in Seide und Halbseide von einem Mißbrauch nicht die Rede sein könne. (*Textil- u. Färberei-Ztg. 1903. 1, 68, 76, 86.*) *z*

Fortschritte auf dem Gebiete der Baumwollfärberei im Jahre 1902.

Von E. R., C. W. und Dr. U.

Das abgelaufene Jahr kann als besser als die beiden vorhergehenden bezeichnet werden; man kann wenigstens hoffen, daß die Geschäfte sich ruhig weiter entwickeln werden, und besonders am Ende des Jahres zeigte sich eine günstige Steigerung des Konsums. Wesentliche Neuerungen sind kaum zu verzeichnen, und nur die Apparatfärberei gewinnt immer mehr an Terrain, da die Anfangsschwierigkeiten überwunden und die guten Resultate einzelner auch andere veranlassen, diesem Gebiete näher zu treten.

Das Färben der losen Baumwolle nimmt eher zu als ab, hauptsächlich weil manche Spinnereien selbst Färberei aufnehmen und dann entweder die lose Baumwolle oder das Vorgespinnst färben. Am meisten färbt man wohl noch in offenen Kesseln oder Bottichen, aber gerade hier ist das Färben in Apparaten so rationell, daß in einigen Jahren wohl alle größeren Baumwollfärbereien lose Baumwolle in mechanischen

²¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 119.

²²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 319.

^{o)} Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 267.

Apparate färben dürften. Für lose Baumwolle hat sich der Apparat von Obermaier & Co. in Lambrecht am meisten eingeführt; ähnlich und ebenso gut sind die von de Keukelaere in Brüssel (für Deutschland und Österreich von H. Schirp in Barmen gebaut), von Erkens & Brix in Rheydt und Scharmann & Geuting in Bocholt. Neue Apparate der gleichen Konstruktion sind die der Rheinischen Webstuhlfabrik A.-G. in Dülken, die sich vom Obermaier darin unterscheiden, daß die Warenbehälter während des Färbens langsam zirkulieren und so die Flotte an verschiedenen Stellen zur Ware gelangt. Im allgemeinen werden an die Apparate für lose Baumwolle nicht die gleich hohen Anforderungen wie für Kops gestellt, da kleinere Ungleichmäßigkeiten beim Spinnen ausgeglichen werden. Hauptsache ist die billige Produktion, und die ist beim Färben von Stapelnuancen in großen Partien gegeben; kleinere Partien färben sich vorteilhafter in der Barke. Am stärksten wurde im Vorjahre Schwarz gefärbt, neben billigem Schwarz mit Blauholz oder substantiven Farben hauptsächlich auch Echtschwarz mit den verschiedenen Sulfinfarben (Immedialschwarz, Katigenschwarz, Schwefelschwarz usw.), welches den Vorteil besitzt, für alle Artikel verwendbar zu sein. In Couleuren werden sehr viel säureechte Noppen verlangt, wobei viele Differenzen zwischen Färber und Abnehmer entstehen, weil keine genügende Bestimmtheit über den Grad der zu liefernden Säureechtheit vorhanden ist; hier müßte das Muster des Färbers, auf Grund dessen der Abschluß gemacht wurde, maßgebend sein.

Das Färben von Vorgespinnst, welches nur in Apparaten geschehen kann, breitet sich hauptsächlich in Fabriken mit eigener Spinnerei aus. Vereinzelt wird Kardenband im etwas verbesserten Apparat von Mattei gefärbt. Daneben wird auch das in Sackform zusammen gebundene Kardenband im Obermaier oder mit der Kanne selbst im Apparat gefärbt; hier zeigen sich nur durch Deformieren und Zerreißen des Bandes Schwierigkeiten. Viel richtiger und allgemeiner erfolgt das Färben in Spulenform in verschiedenen Apparaten nach Art des von Erkens & Brix in Rheydt. In einem neuen Apparat von Desurmont in Roubaix werden die Kardenbänder auf einen großen durchlochenden Zylinder aufgewickelt, über den ein zweiter Zylinder geschoben wird; das Ganze dreht sich im Bade und wird aus einem durchlochenden Rohr mit Flotte bespritzt.

Das Färben von Strangware in Apparaten führt sich zwar auch mehr ein, bietet aber gegenüber der Kufenfärberei qualitativ kaum einen Vorteil und pekuniär nur bei besonders hohen Löhnen. Auch für Strang ist das Vordringen der Sulfinfarben, besonders in Schwarz und Blau, zu konstatieren. Sie haben das Einbadanilinschwarz glücklicherweise fast ganz verdrängt, und man hat daher nur noch zu rechnen mit 1. Einbadschwarz mit substantiven Farben für billige Artikel, 2. Echtschwarz mit Sulfinfarben, hauptsächlich für Webeartikel und etwas für Trikotagen, und 3. Oxydationsschwarz, das für Strumpf- und Trikotwaren vielfach noch nicht zu entbehren ist. In Blau ist namentlich der Rückgang des Indigos gegen Sulfinschwarz bemerkenswert; für mattere Indigonuancen werden Immedialblau, Immedialdirektblau und Pyrogen-direktblau am stärksten verwendet, während für die helleren lebhafteren Blaue Katigenindigo und Immedialindon um den Vorrang streiten. Als chlorenchtes, dem Alizarin- oder Indigoblau wesentlich überlegenes Blau für Bleichartikel hat sich Indanthren sehr bewährt. In Couleuren zeigt sich die gleiche Schwierigkeit wie bei loser Baumwolle bezüglich der Anforderungen an Säureechtheit. Am besten haben sich für Rot Primulinrot und Parantiranilinrot bewährt, für andere Farben Sulfinfarben und basische Farben, die auf stärker vorgebeiztem Garn gefärbt und nach dem Färben nochmals mit Tannin und Brechweinstein nachgebeizt werden müssen.

Das Färben der Kreuzspulen nimmt immer mehr zu; einzelne Färbereien haben das Färben im Strang ganz dadurch ersetzt. Man färbt entweder im Schaum, wegen der billigen Anlage, oder in mechanischen Apparaten. Die Kopsfärberei ist noch immer das schwierigste Gebiet der Apparatenfärberei, dringt aber doch langsam vor. Man färbt die Kops entweder auf Spindeln oder in Paketen. Erstere Methode schon die Form des Kopses besser, letztere liefert größere Produktion. Das Einpacken in Flußsand nach de Keukelaere (D. R. P. 134 397) hat sich nicht schlecht bewährt, doch ist die Ersparnis gegenüber dem Einpacken in lose Baumwolle in Hinsicht auf die Kosten des Spülens und Reinigens nicht wesentlich. Von den vielen neuen Kops-Apparaten haben sich nur wenige stark eingeführt. Unter diesen ist speziell der von B. Cohnen-Grevenbroich zu erwähnen. — Von der ziemlich großen Anzahl neuer Farbstoffe entfällt der größere Teil auf Sulfinfarben. (Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1903. 23, 126.)

Über die Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos. Von W. G. Schaposchnikoff und W. Michireff. (Ztschr. Farben u. Textilchemie 1903. 2, 58.)

Studie über *p*- und *m*-Rhodamin. Von E. Noelting und Ad. Paira. (Rev. gén. mat. color. 1903. 7, 33.)

Betrachtungen über Indigofärberei. Von Jules Garçon. (Betrifft hauptsächlich die Hydrosulfite). (Rev. gén. mat. color. 1903, 7, 35.)

Beiträge zur Kenntnis der Viskoseseide. Von K. Süvern und Fr. Mach. (Färber-Ztg. 1903. 14, 54.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Verbesserte Methode der Antimonverhüttung.

Thomas C. Anderson macht folgenden Vorschlag, der sowohl die Kosten, wie die Verluste durch Verflüchtigung herabsetzen soll. Man schmilzt in einem Flammofen Schwefeleisen ein, stellt den Zug ab, schaufelt in das Bad Antimonerz unter gleichzeitigem flotten Rühren. Das Erz muß trocken und am besten heiß sein. Nach vollendeter Mischung setzt man die berechnete Menge Abfalleisen zu um den Schwefel des Antimons an Eisen zu binden, und steigert die Temperatur. Die Reaktion tritt sehr bald ein, man sticht von der Sohle des Sumpfes das Antimon ab, zieht die Schlacke in einem Teile des Eisensulfids ab und beginnt wieder mit dem Eintragen von Erz. Bevor das Antimon abgestochen wird, ist es gut, noch etwas Alteisen einzutragen, um das Antimon, welches die aufschwimmende Schlacke einschließt, zu gewinnen. Dieses ist meist mit Eisen legiert, es bleibt im Ofen und wird erst bei der nächsten Charge zerlegt und mit gewonnen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 188.)

Wie steht es mit der Reinheit des gewonnenen Antimons und mit der Haltbarkeit des Ofenfullers?

Verwendung von phosphorarmen Magneteisensteinen.

Von P. R.

In der Hochofenpraxis nimmt man an, daß die Verhüttung von Magneteisensteinen im Hochofen Unzuverlässigkeiten hervorrufe in betreff der Reduzierbarkeit, des erhöhten Koksverbrauches und der Schwierigkeit, Graphit und Silicium ins Eisen zu bringen. Verf. bespricht die Ansichten über die Eisenerzreduktion im Ofen, das Verhalten eines mit Magneteisenstein angereicherten Möllers und gibt an, daß die Verschlackung des Schwefels in hochschwefelhaltigem Möller bei genügend basischer Schlacke keine Schwierigkeiten biete. Je heißer ein Roheisen erblasen wird, desto mehr Silicium tritt in das Eisen über. Verf. meint, es müsse sich also auch aus phosphorarmen schwedischen Magneteisensteinen ein sog. Hämatit-Eisen erblasen lassen. Aus Betriebsergebnissen von Witkowitz ergibt sich die Bestätigung obiger Annahmen. Man verwendete früher spanische Erze, dann Magneteisensteine von Gellivara. Die Möllerszusammensetzungen sind angegeben. Der Möller enthielt 71,6 Proz. Magneteisenstein unter anderen Eisenerzen; der Koksverbrauch betrug 1295 kg; der Siliciumgehalt stieg auf 3—4,99 Proz., war also höher als bei spanischen Erzen, der Kohlenstoffgehalt betrug 3,70—4,09 Proz. Der Koksverbrauch war in beiden Fällen nahezu gleich. Die bisherigen Ansichten über Schwierigkeiten oder Mißstände bei der Verhüttung von Magneteisensteinen sind also unbegründet. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 239.)

Nickelstahlschienen.

Vor 2—3 Jahren machte die Pennsylvania Railroad Versuche mit Nickelstahlschienen an Stellen, wo die Schienen schwerer Beanspruchung ausgesetzt waren. Die Resultate müssen sehr günstig gewesen sein, denn es sind jetzt 9000 t Schienen bei den Edgar Thomson-Werken in Auftrag gegeben. Der Stahl soll 3 1/2 Proz. Nickel enthalten. Über den Preis verlautet, daß dieser sich doppelt so hoch stellt wie bei anderen Stahlschienen (über 220 M.). Man benutzt metallisches Nickel, welches im Konverter zugesetzt wird. Es sind hierzu mehr als 350 t Nickel nötig. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 212.)

Metallurgische Methoden zu Kalgoorlie.

Von Barton Hack.

Verf. bespricht die verschiedenen im Kalgoorlie-Distrikt, West-Australien, angewandten Goldextraktionsmethoden für sog. widerspenstige Erze. Anfänglich wurden mit Amalgamation nur 65—70 Proz. ausgebracht, mit Cyanidlaugerei 92 Proz. Diese oxydischen Erze der oberen Partien boten keine großen Schwierigkeiten. Mißstände traten erst ein, als sulfidische Erze mit viel Gips, Calcit usw. behandelt werden mußten. Hier erwies sich die Amalgamation, der Rührprozeß von Webb und die Cyanidlaugerei nach anderer Methode infolge der talkigen Beschaffenheit als unbrauchbar. Abhilfe schaffte erst die Filterpressenbenutzung, eingeführt durch Sutherland. Man verfährt jetzt so, daß das Erz zuerst fein gebrochen, dann 8 Std. in einem Holthoff-Wethey-Ofen geröstet wird, nach dem Abkühlen durch einige Amalgamationspfannen geht, wo 18 bis 30 Proz. des Goldes extrahiert werden. Die Schlämme kommen in Rührbottiche, wo sie mit schwacher Cyanidlösung behandelt werden. Die schlammige Masse geht in Filterpressen, wird 10 Min. mit Druckluft, dann mit 0,08-proz. Cyanidlösung, dann wieder mit Preßluft, zuletzt mit Wasser behandelt. Die Lösung aus den Pressen geht direkt in die Zinkkästen. Die Perseverance-Hütte behandelt in dieser Weise täglich 360 t. Die Grubenkosten betragen hier pro 1 t 7,20 M., die Verhüttung 20,40 M. Nach anderer Methode geht der Preßkuchen nachher nochmals in den Rührbottich. Es sind auch noch andere Variationen dieser Methode in Ausübung. Auf einigen anderen Gruben wird der Diehl-Prozeß, Amalgamation nach der Röstung und Bromcyanlaugerei, ausgeführt. Über letzteren noch verhältnismäßig neuen Prozeß liegen noch keine zuverlässigen Betriebsergebnisse vor. Die auf Hanans Brown Hill-Grube eingeführte Windseparation gab geringes Ausbringen und war für die widerspenstigen Sulfide ungeeignet. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 151.)

Der Dahlonga Golddistrikt von Georgia. Von Edwin Eckel. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 219.)

Die El Cobre-Kupfergruben von Santiago de Cuba. Von A. E. Highway. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 220.)

Der Cyanidprozeß in Montana. Von Alderson. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 221.)

Der Stahlformguß und seine Verwendung. Von Bernhard Osann. (Stahl u. Eisen. 1903. 23, 99.)

Neue mikrographische Gefügebestandteile auf der Oberfläche des gehärteten Stahls. Von W. Ischewsky. (Stahl u. Eisen. 1903. 23, 120.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Über die Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen.

Von M. E. Heiberg.

Die Erscheinung, daß die kathodischen Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen, die man etwa erhält, indem man eine angesäuerte Lösung des Sulfates oder Nitrates zwischen einer großen Anode und einer kleinen Platinspitze als Kathode elektrisiert, immer ein Anwachsen der Stromstärke von etwa 0,1 V. vor Erreichung der Zersetzungsspannung der Lösung zeigen, läßt sich nach den Versuchen des Verf. weder durch eine Verunreinigung des Salzes, noch der Säure erklären. Vielmehr muß man aus ihnen schließen, daß Kupfersalzlösungen im allgemeinen mehr Cuprosalz enthalten, als dem Gleichgewichte entspricht. Man kann diesen Überschuß herauselektrolysieren oder durch vorheriges Erhitzen mit metallischem Kupfer vergrößern. Silbersalzlösungen zeigten die Erscheinungen nicht, so daß auf diese Weise die zu schweren Niederschläge, die eine mehrmals zur Elektrolyse benutzte Silbernitratlösung im Silbervoltmeter zeigt, nicht erklärt werden können. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 137.) *d*

Die Trennung des Bleies von Mangan durch Elektrolyse.

Von A. F. Linn.

Zu einer bestimmten Menge Blei und Mangan, die sich als Nitrate in Lösung befinden, bringt Verf. saures Natriumphosphat, etwas mehr als zur vollständigen Fällung genügt. Die Phosphate werden dann in einem Überschuß von reiner Phosphorsäurelösung (spez. Gew. 1,70) gelöst, auf die Lösung läßt man einen Strom von bekannter Stärke einwirken. Der Bleiniederschlag wird rasch mit abgekühltem, frisch gekochtem, destilliertem Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen, bei 100 bis 110° C. im Luftbade getrocknet und gewogen. Die Mengen von Blei und Mangan dürfen nicht mehr als je 0,1 g auf 130 ccm des Elektrolyten betragen. Die für diese Menge erforderliche Zeit beträgt 16—17 Std. Die Zeit kann abgekürzt werden durch Vergrößerung der Stromdichte, in diesem Falle aber ist der Niederschlag schwammig und scheint sich sehr rasch im Waschwasser zu lösen. Wenn mehr als 0,1 g Blei verwendet wird, so ist Neigung dazu vorhanden, auf der Kathode an gewissen Stellen Flecken von nadelähnlichen Bleikristallen zu bilden. Die Elektrolyse ist bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen. Anwendung von Wärme (60—70° C.) verzögert das Niederschlagen des Bleies, anstatt es zu beschleunigen. Auf der Anode bildet sich stets etwas Manganperoxyhydrat. Meistens war die Farbe dieses Niederschlages braun, in wenigen Fällen hatte er ein deutlich kupferrotes Aussehen. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 82.) *γ*

Die elektrischen Taylor-Öfen in Penn-Yan, N.Y.

Von F. C. Perkins.

Der Ofen dient zur Erzeugung von Schwefelkohlenstoff und erhält zweiphasigen Wechselstrom von 4000 A. Stromstärke und 60 V. Spannung, welcher jedoch während des Prozesses beliebig geregelt werden kann. Der Strom wird nur zur Wärmeerzeugung verwendet. Der Ofen liefert augenblicklich 8000 Pfund Schwefelkohlenstoff jährlich, doch ist seine Kapazität etwa dreimal so groß. Nach außen strahlt er so gut wie keine Wärme aus, auch ist dafür gesorgt, daß schädliche Gase nicht austreten können. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 9, 238.) *d*

Leistungseinheiten.

Während in Amerika die Leistungen der Antriebsmaschinen elektrischer Maschinen gewöhnlich in Kilowatt, in Europa in Pferdestärken angegeben werden, hat neuerdings die französische Regierung eine durch 100 Kilogrammometer ausgedrückte Leistung als offizielle Arbeitseinheit anerkannt, eine Maßeinheit, die dem Maschinenbauer verständlicher ist als die Pferdestärke. Diese Arbeitseinheit hat den Namen „Poncelet“ erhalten, und ihr Wert ist auf 100 mkg festgesetzt. Französische elektrotechnische Zeitschriften kündigen bereits an, ihre Angaben über mechanische Leistung nur noch in dieser Einheit geben zu wollen. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1903. 21, 85.) *d*

Kraftanlage in Kanada.

Vor kurzem wurde eine Drehstromkraftübertragung, welche 8000 P.S. der Shawiniganfälle nutzbar macht, in Betrieb genommen. Drei Aluminiumkabel leiten den Strom von 50000 V. Spannung nach Montreal und überschreiten den St. Lorenzstrom mittels dreier starker Stahlkabel mit einer Spannweite von 550 m, die an zwei Stahltürmen befestigt sind. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1903. 21, 72.) *d*

Neuer Gleichrichter.

Von P. Cooper-Hewitt.

Verf. hat gefunden, daß eine Quecksilberdampfampe den Strom nur in einer Richtung durchläßt, und sie zum Gleichrichter von Wechselstrom ausgebildet, indem er ihr eine kugelförmige Gestalt gab, deren unterer Teil eine Ausbauchung zur Aufnahme des Quecksilbers besitzt, während in ihren oberen Teil vier Eisenelektroden hineinragen. Ein solcher Gleichrichter ist für Spannungen bis zu 3000 V. zu gebrauchen, sein Wirkungsgrad beträgt bei 1800 V. 99 Proz., bei 600 V. 95 Proz. Durch Einschalten von Widerständen in den Strom von zwei Elektroden wird dessen Eintritt in den Hauptstromkreis in solcher Weise verzögert, daß die sonst unvermeidlichen Pulsationen des Stromes unmerklich werden. Die vierte Elektrode dient zur Hervorbringung der zum Anlassen des Apparates nötigen Spannung. (Electrical World and Eng. 1903. 45, 201.) *d*

Elektrolytisches Galvanometer. Von R. Heilbrun. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 111.)

Über einen neuen elektrischen Akkumulator. Von D. Tommasi. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 9, 229.)

Methoden zur Herabminderung der Kosten der Beleuchtung mittels elektrischer Glühlampen. Von K. Zipernowsky. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1903. 21, 61.)

16. Photochemie. Photographie.

Über die sensibilisierende Wirkung der sogen. Isocyanine.

Von A. Miethe.

Die Sensibilisierungswirkung des Cyanins (Jodamyl-Chinolin-Lepidin) übertrifft im orangefarbenen Teil des Spektrums die Wirkung aller anderen bekannten Sensibilisatoren weitaus. Verf. hat nun verschiedene homologe Körper aus der Klasse der von Spalteholz entdeckten Farbstoffe aus Chinolin- und Chinaldin-Jodalkylen — nämlich Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Hexylmethyl-, Äthylmethylisocyanin — näher untersucht. Diese Farbstoffe sind durchgehend rot bis violett gefärbt, sie sind sämtlich ganz hervorragend starke optische Sensibilisatoren und haben die gemeinsame Eigenschaft, ihre beiden Absorptionsstreifen als Sensibilisationsmaxima zum Ausdruck zu bringen, wobei allerdings die im Spektrum äußerst scharfen Absorptionsstreifen zu breiten, fast miteinander vollkommen verschwindenden Sensibilisationsbändern werden, die sich vielfach über das ganze sichtbare Spektrum erstrecken. Die Sensibilisierungskurve ist im sichtbaren Spektrum am gleichmäßigsten und am weitesten nach rot zu erstreckt bei dem Methylkörper. Die höheren Homologen zeigen einerseits ein geringes Zurückweichen der Sensibilisierungskurve nach dem brechbaren Ende des Spektrums, andererseits tritt bei ihnen mit steigendem Molekulargewichte ein Minimum der Sensibilisierung in der Nähe der Wellenlänge 535 hervor, wodurch sie sich, abgesehen von der Verdoppelung der Maxima der Sensibilisierungswirkung dem gewöhnlichen Amylcyanin nähern. Der Methyl- und Äthylfarbstoff sind daher in hervorragender Weise zur Erzeugung panchromatischer Trockenplatten geeignet und gestatten, Platten zu erzeugen, welche über das ganze sichtbare Spektrum fast gleichmäßige Empfindlichkeit haben. Die Sensibilisierung reicht hierbei im Rot bis zur Wellenlänge 670; eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit kann noch weiter bis in das Infrarot beobachtet werden. Für den praktischen Gebrauch empfiehlt sich das Äthylisocyanin deswegen besonders, weil die Sensibilisierungskurve nicht allzu weit ins Rot reicht und daher ein Arbeiten bei leidlich hellem roten Lichte ermöglicht wird. (Chem. Industrie 1903. 26, 54.) *β*

Über das Vergilben von Bromsilberbildern.

Von Joh. Gaedicke.

Entwickelte Bilder auf Bromsilbergelatinepapier gelten im allgemeinen als außerordentlich haltbar. Trotzdem treten aber bisweilen Vergilbererscheinungen auf, deren eigentlicher Grund bisher nicht aufgeklärt wurde. Verf. stellte einige systematische Versuche an und stellte dabei zunächst fest, daß schon eine Fixierzeit von 3 Min. ausreicht, um die dünne Emulsionsschicht des Bromsilberpapieres auszufixieren, und daß, wenn wirklich ungenügend fixiert wurde, kein Gelbwerden, sondern ein Grauwerden eintritt, und zwar sofort nach der ersten Einwirkung des Lichtes, nicht erst nach einiger Zeit. Die Erklärung des Vergilbens der Bromsilberbilder durch zu kurzes Fixieren ist demnach hinfällig. Auch auf die Bildung des unlöslichen weißen Doppelsalzes $Ag_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3$, das sich erst in einem Überschuß des Natriumthiosulfates zu $Ag_2S_2O_3$, $2Na_2S_2O_3$ auflöst, ist die Vergilbung, wie Verf. nachweist, nicht zurückzuführen. Dagegen spielt die Entwicklung eine unverkennbare Rolle beim Vergilben. Es gibt im Handel Bromsilberpapiere, die eine nur kurze Entwicklung vertragen und bei längerer Entwicklung einen nicht immer sichtbaren Gelbschleier ergeben, der bis zu einem gewissen Grade lichtempfindlich ist, d. h. im Lichte sich verstärkt. Dieser Gelbschleier veranlaßt außerdem, falls Reste von Natriumthiosulfat im Bilde sind, die Entstehung von Schwefelsilber. (Phot. Almanach 1903. 23, 61.) *f*