

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 2. Juli 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 53.)

No. 17. Jahrgang XXVIII.

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

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

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Die spezifischen Gewichte von Lithiumchlorid, Lithiumbromid und Lithiumjodid.

Von Gregory Paul Baxter.

Verf. hat bei  $\frac{25^{\circ}}{40}$  für das spezifische Gewicht des Lithiumchlorides im Durchschnitt 2,068, für dasjenige des Bromides 3,464 und für dasjenige des Jodides 4,061 gefunden, d. h. der geschmolzenen Salze. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 558.)

### Über den Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden.

Von Theodor Wulf.

Nach der Helmholtzschen Theorie muß eine Drucksteigerung um das 10-fache bei Gaselektroden mit Gasen, wie Wasserstoff und Chlor, eine Spannungszunahme von 0,0288 V. verursachen. Zur Beobachtung der Polarisation hat man bei Gaselektroden zwei Wege: 1. das Einsetzen eines starken Stromdurchganges durch den Elektrolyten; 2. die Abscheidung sichtbarer Gasbläschen. — Zunächst wurde die Spannung beobachtet, bei der der Stromdurchgang plötzlich anstieg. Dieser galvanometrisch beobachtete Knickpunkt ändert sich für die Abscheidung der Gase Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff durch Druck auf den Elektrolyten nicht nach der Helmholtzschen Formel. Wohl aber findet eine Spannungsänderung mit dem Drucke genau im Sinne der Helmholtzschen Theorie statt, sobald man die Spannung mißt, bei der die ersten Gasblasen an der Elektrode sichtbar werden. Darin liegt der exakte Beweis, daß der Stromdurchgang durch den Elektrolyten nicht notwendig mit der Abscheidung des Gases in Bläschenform verbunden ist. Man kann diese beiden Punkte merklich trennen, für eine Trennung um 0,1 V. braucht man einen Druck von rund 3000 at. Die Helmholtzsche Formel wurde für die Abhängigkeit der Spannung der Wasserstoffelektrode vom Druck bei 1–1000 at quantitativ bestätigt. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 87.)

Über die Ionisierungskonstanten des Phenolphthaleins und die Verwendung dieses Körpers als Indikator. Von H. N. McCoy. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 503.)

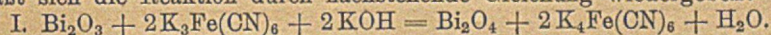
Die Bedeutung des Maximums bei den Leitfähigkeitskurven von Kraus bei hohen Temperaturen. Von H. C. Jones. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 584.)

## 2. Anorganische Chemie.

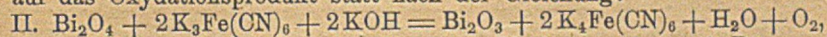
### Über das Wismuttetroxyd.

Von O. Hauser und L. Vanino.

Die Verf. fanden die gesuchte Methode zur Herstellung von Wismuttetroxyd frei von höherem Oxyd und in annehmbarer Ausbeute in der Einwirkung einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung auf Wismutoxyd. Zum Unterschiede von der Oxydation mit Chlor geht diese nur bis zum Tetroxyd. Es ist zu bemerken, daß nicht das freie Tetroxyd, sondern Verbindungen von ihm mit Kali bezw. Wasser entstehen. Schematisch läßt sich die Reaktion durch nachstehende Gleichung wiedergeben:



Auch seitens dieses Oxydationsmittels findet eine Reduktionswirkung auf das Oxydationsprodukt statt nach der Gleichung:



analog der bekannten Reaktion des roten Blutlaugensalzes mit Baryum-superoxyd u. a. Der Einfluß der Temperatur auf diese beiden Reaktionen ist sehr verschieden. I verläuft in der Kälte mit unmerklicher, II mit meßbarer Geschwindigkeit, in der Siedehitze dagegen I viel rascher, und diese Reaktion findet dann praktisch ausschließlich statt, wenn man Wismutoxyd und Blutlaugensalz in dem stöchiometrischen Verhältnis  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  angewendet hat. Um aus den kalihaltigen Produkten das Wismuttetroxyd zu erhalten, müssen sie mit Salpetersäure, am besten mit 10–15-proz., gekocht werden. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet entspricht das so erhaltene Präparat der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bei Zimmer-temperatur getrocknet der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die zweite Molekel Wasser entweicht erst bei  $160\text{--}170^{\circ}$  vollständig; es hinterbleibt dann als braunes Pulver das Wismuttetroxyd  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ . Das Wismuttetroxyd-

hydrat hat den Charakter einer schwachen Säure. Mit starken Sauerstoffsäuren erhitzt, löst sich  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu Wismuttrioxydsalz unter Entwicklung von Sauerstoff. In Verbindung mit Salpetersäure ist das Wismuttetroxyd ein sehr energisches Oxydationsmittel. Von schwefliger Säure wird es nach mehrtägigem Stehen unter Bildung von  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  reduziert, auch beim Kochen verläuft dieser Vorgang sehr träge. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 39, 381.)

### Über die Konstitution der Platinbasen.

Von P. Klason.

Nachdem Verf. seine Auffassung über die Konstitution der Platinbasen näher begründet hat, beschreibt er eine Reihe von Versuchen, die er in dieser Hinsicht unternommen hat. Folgende Ergebnisse seien hervorgehoben: 1. Kaliumplatosemiamminchlorür geht in kalter wässriger Lösung durch Zusatz von 1 Mol. Ammoniak in  $\alpha$ -Platodiamminchlorür über. 2. Wenn 40 g Kaliumplatosemiamminchlorür in 600 g gelöst werden und 1 Mol. Pyridin in 100 ccm Wasser hinzugegeben wird, so scheidet sich  $\alpha$ -Platopyridinamminchlorür als körniger Niederschlag aus, der nach Umkristallisierung gelbe Prismen bildet. 1 T. löst sich in 240 T. Wasser auf. 3. Platosemipyridinäthylsulfinchlorür entsteht, wenn 50 g des Platosemiamminchlorürs mit 400 g Wasser übergossen und danach mit 1 Mol. Pyridin versetzt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mit Chloroform extrahiert. Wenn das Chloroform verdampft ist, wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei  $96^{\circ}$ , geht bei dieser Temperatur aber allmählich in Platosemiamminäthylsulfidpyridinchlorür über, wird erst fest und schmilzt wieder bei  $160^{\circ}$ . Diese letztere Verbindung entsteht zugleich als gelber Niederschlag, wenn Äthylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür einwirkt. 4. Wenn dieselbe Verbindung mit Wasser und 2 Mol. Silbernitrat behandelt und dem Filtrate danach eine Salmiaklösung hinzugegeben wird, so entsteht ein farbloser kristallinischer Niederschlag, der aus Platosemipyridin-semiäthylsulfinchlorür besteht. Dieses schmilzt bei  $165^{\circ}$  unter Zersetzung. 5. Platosemidiamminsemidipyridinchlorür wurde früher von Jörgensen durch Lösung von  $\alpha$ -Platodiamminchlorür in Pyridin oder  $\alpha$ -Platodipyridinchlorür in Ammoniak erhalten, aber nicht in fester Form dargestellt. — Das Salz wurde vom Verf. in dieser Weise dargestellt; es kristallisiert schwierig in blumenkohlartigen Massen, die in Wasser leicht löslich sind. Dieses Salz und auch andere Salze von diesem Typus enthalten 1 Mol. Kristallwasser. (Arkiv Kemi, Mineralogi og Geologi 1904. 1, 185.)

Über die Autoxydation des Schwefels. Von August Harpf. Prioritätsreklamation. (Ztschr. anorgan. Chem. 1904. 39, 387.)

## 3. Organische Chemie.

### Ein neues Reduktionsmittel für die Darstellung von Thiophenol.

Von W. P. Winter.

In der Hauptsache befolgt Verf. die 1877 von Otto vorgeschlagene Methode<sup>1)</sup>. Man läßt Benzolsulfochlorid langsam in einen kleinen Kolben einlaufen, welcher Zinkstaub und heißes Wasser enthält. Das Zinksalz der Benzolsulfonsäure, welches sich auf diese Weise bildet, wird in einen großen Kolben gebracht und die Reduktion zum Phenyl-disulfid bei niedriger Temperatur durch naszierenden Wasserstoff bewirkt. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die Masse auf dieser Stufe 12 Std. oder mehr mit überschüssigem granuliertem Zink oder Zinkstaub stehen läßt. Der Kolben wird danach mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit einem Überschuss von Zink erhitzt, wodurch sich Zinkthiophenolat bildet. Nach dem Ansäuern mit einem großen Säureüberschuss geht bei der Destillation mit Dampf das Thiophenol über. Verf. hat mehrere andere Reduktionsmittel versucht. Für die Reduktion des Zinksulfates zum Phenyl-disulfid fand nun Verf. fein verteiltes Zinn, dargestellt durch Einwirkung von Zink auf eine Zinnchlorürlösung, vorteilhaft, um eine der theoretischen nahekommende Ausbeute an Thiophenol zu erhalten. Ein befriedigendes Ergebnis lieferte auch Zinnchlorür, wenn es in derselben Weise und gleicher Menge wie der Zinkstaub bei der Ottoschen Methode angewendet wird. Ferner fand Verf.,

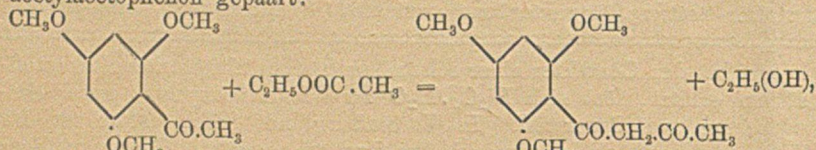
<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1877. 10, 3055.

daß das nachfolgende Erhitzen auf dem Wasserbade auf etwa  $\frac{1}{2}$  Std. abgekürzt werden konnte, und daß die Verwendung einer kleinen Menge von Zinkstaub auf dieser Stufe vorteilhaft war. Da das Zinn aus der Lösung durch den Zusatz von Zinkstaub in schwammiger Beschaffenheit niedergeschlagen wird, so ist es beim Arbeiten im großen Maßstabe praktisch, das Zinn in Zinnchlorür für die Wiederbenutzung umzusetzen. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 572.)

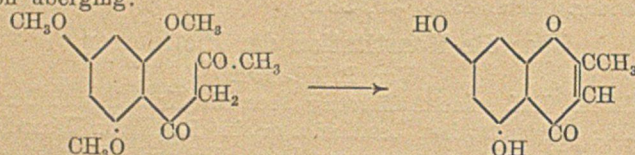
### Über das 1,3-Dioxy- $\beta$ -methylchromon.

Von E. Jochum und St. v. Kostanecki.

Essigsäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenondimethyläther zu dem 2,4,6-Trimethoxyacetylacetophenon gepaart:



welches beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschließung und vollständiger Entmethylierung in das 1,3-Dioxy- $\beta$ -methylchromon überging:



Das 1,3-Dioxy- $\beta$ -methylchromon kristallisiert aus Alkohol in glitzernden, farblosen Täfelchen vom Schmelzpt. 290°. In verdünnter Natronlauge ist es mit schwach gelber Farbe leicht löslich. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färben sich die Kriställchen sehr schwach gelb und ergeben eine farblose Lösung, die keine Fluoreszenz besitzt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2099.)

### Über die Einwirkung von 4-proz. Schwefelsäure auf das Legumin.

Von D. Prianischnikow.

Die früheren Autoren haben meist konzentrierte Lösungen von Mineralsäuren auf Proteinstoffe einwirken lassen, während Verf. eine schwache Lösung (4-proz.) von Schwefelsäure verwendete, um deren Wirkung auf das Legumin Schritt für Schritt zu verfolgen. Dies schien von Bedeutung, sowohl in Anbetracht des sehr allmählichen Zerfalles, der die Möglichkeit gibt, die Übergangsstadien besser zu beobachten als bei der Anwendung von starken Lösungen, wie auch deshalb, weil beim Erwärmen mit schwacher Säure sich die Flüssigkeit nicht so stark bräunt und sich folglich keine so große Bildung von Humineverbindungen erwarten ließ. Diese Untersuchungen ergaben, daß 4-proz. Schwefelsäure beim Erwärmen energisch auf das Legumin einwirkt, indem sie ein rasches Abnehmen des letzteren hervorruft und es in solche Verbindungen verwandelt, welche durch Kupferoxyd nichtniedergeschlagen werden. Unter den letzteren treten gleich im ersten Zerfallstadium Stoffe auf, welche durch Phosphorwolframsäure nicht niedergeschlagen werden, wobei deren Menge rasch zunimmt; zu Ende des Versuches befinden sich  $\frac{2}{3}$  des Gesamtstickstoffs in dieser Form. Hieraus ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß auch verdünnte Säure durch Spalten der Eiweißpartikel zur Bildung von Amidosäuren führt. Der Stickstoff des Ammoniaks, wie auch der der Hexonbasen zeigt eine beständige Vermehrung, wobei gegen Ende des Versuches der Teil des ersteren bis auf  $\frac{1}{10}$  und der des zweiten bis auf  $\frac{2}{10}$  des Gesamtstickstoffs heranwächst. Die Peptone spielen die Rolle von Übergangsprodukten; dementsprechend ist zu Anfang des Versuches ihre Menge groß, wenn sie aber ein gewisses Maximum erreicht haben, fällt sie wieder, je mehr der Versuch sich dem Ende nähert. Eine richtigere Vorstellung über die Quantität von Peptonen und ihnen ähnlichen Verbindungen erhält man dann, wenn das Fällen durch Tannin in Abwesenheit von Kupferverbindungen geschieht. Man kann sagen, daß der Einfluß von 4-proz. Säure sich nicht wesentlich von dem Einfluß stark konzentrierter Lösungen unterscheidet, wenn das Erwärmen genügend lange Zeit andauert. (Landw. Versuchsstat. 1904. 60, 27.)

### Über Ritthausens Klassifikation der pflanzlichen Proteinkörper.

Von D. Prianischnikow.

Die Frage nach der chemischen Natur des Eiweißes ist bis jetzt noch unvollständig aufgeklärt, so daß alle Klassifikationsversuche für diese Körper als verfrüht erscheinen können. Ritthausens Klassifikation ist besonders von Weyl einer scharfen Kritik unterzogen worden, der fast alles verneinte, was Ritthausen aufgestellt hatte. Nach den Ausführungen des Verf. scheint es, daß Ritthausens Klassifikation vorläufig nur einer wesentlichen Veränderung unterliegen muß. Das Legumin und das Conglutin müssen aus der Zahl der Pflanzencaseine gestrichen und einer besonderen Gruppe der Pflanzenglobuline zugerechnet werden. Alsdann ergibt sich folgende Gruppierung: I. Die in Wasser löslichen Eiweißstoffe: Pflanzenalbumine, z. B. das „Leukosin“ Osbornes. II. Die in Wasser unlöslichen Proteinstoffe, die aber in Salzlösungen löslich sind (Pflanzenglobuline), z. B. das „Edestin“ Osbornes, das

„Legumin“ Ritthausens. III. Die in 70–80-proz. Spiritus löslichen Proteinstoffe, die sogar in geringen Mengen durch Kochsalz niedergeschlagen werden, z. B. „Gliadin“. IV. Die Proteinstoffe, welche in den oben angeführten (neutralen) Lösungen unlöslich sind, die aber durch Alkalien extrahiert und durch Säuren niedergeschlagen werden und reich an Phosphorsäure sind (Pflanzencaseine), z. B. das Glutencasein Ritthausens (Glutenin Osbornes und Fleurents). — Außer den eigentlichen Eiweißstoffen kommen bekanntlich in den Pflanzen einerseits Körper mit geringerem Molekulargewichte vor, die als Übergangsprodukte bei der Hydrolyse (Albumosen, Peptone) auftreten, und andererseits Körper mit größerem Molekulargewichte (z. B. Nucleoproteide). (Landw. Versuchsstat. 1904. 60, 15.)

Die molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylcarbonaten. Von J. Stieglitz und Henry T. Upson. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 428.)

Über Isomerie in der Amidreihe: Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenylphenylaminoamidin. Von H. L. Wheeler und Treat B. Johnson. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 428.)

Derivate des  $\alpha$ -Picoly- und  $\alpha$ -Picolymethyl-Alkins. II. Teil. Ein Beitrag zur Kenntnis der Coniceine. Von Karl Löffler. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1879.)

Über das  $\alpha$ -Acetylaminoisobutyronitril und einige daraus erhaltene Verbindungen. Von Gustaf Hellsing. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1921.)

Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase. Von R. Pschorr. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1926.)

Über das Verhalten des *N*-Methyltetrahydroisochinolins und einiger seiner Derivate gegen Chromsäure. Von Martin Freund und Heinrich Beck. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1942.)

Beitrag zur Kenntnis des Cevadins. Von Martin Freund. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1946.)

Kondensationsreaktionen des Thallins und Cotarnins. Von Carl Renz und Martin Hoffmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1962.)

Über eine neue Kondensationsreaktion des Phthalylbenzoylacetons. Von Carl Bülow. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1964.)

Isocarboxylderivate mit metasubstituiertem Benzolkern. Von Herm. Kusel. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1971.)

Über nitrobenzylierte Acetondicarbonsäureester. Von Fr. Fichter und Chaskel Wortsmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1992.)

Zur Kenntnis der Penten- und Hexensäuren. Von Fr. Fichter und Alfred Pfister. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1997.)

Über Derivate des Hexaphenyl-*p*-xylols. Von Fritz Ullmann und Carl Schlaepfer. Hierüber ist bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung“<sup>2)</sup> berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2001.)

Über Steinkohlenteerbasen. Von Felix B. Ahrens und Richard Gorkow. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2062.)

Über neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen. Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2069.)

Über die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Von W. Tschelinzeff. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2081.)

Darstellung der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurationsinaktiven 2,5-Dioxyadipinsäure. [Vorläuf. Mittel.] Von E. Rosenlew. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2090.)

Über das Chlordinitrotoluol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)(1,3,4,6)$  und ein neues Chlortrinitrotoluol. Von Frédéric Reverdin, Auguste Dresel und Ernest Delétra. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2093.)

Diazoessigester und Systeme mit konjugierten Doppelbindungen. Von Carl von der Heide. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2101.)

## 4. Analytische Chemie.

### Feststellung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten mittels des Diaphanometers.

Von J. König und H. Krüß.

Nach einer Mitteilung der Verf. nehmen bei der Prüfung trüber bzw. gefärbter Flüssigkeiten mittels Diaphanometers die Zahlen für die Lichtdurchlässigkeit von sehr stark getrübbten und sehr stark gefärbten Flüssigkeiten nicht in demselben Verhältnis zum Gehalte ab, wie dies bei verdünnteren Flüssigkeiten der Fall ist, und zwar lassen verdünntere trübe Lösungen verhältnismäßig bedeutend weniger Licht durch als die konzentrierteren Lösungen. Diese Unregelmäßigkeit kann in der Weise erklärt werden, daß sehr verdünnte trübe Lösungen auf den Lichtdurchgang fast wie klare Lösungen wirken, während sehr konzentrierte Lösungen sich wie eine dicke Milchglasplatte verhalten, welche direkt zwar gar kein Licht durchläßt, die jedoch durch eine darauf fallende Beleuchtung selbst leuchtend wird. Deshalb tritt durch die Flüssigkeitssäule bei trüben Flüssigkeiten viel mehr Licht hindurch, als nach dem Absorptionsgesetze für klare Flüssigkeiten zu erwarten ist. Trotz der erwähnten Abweichungen erhält man bei Verwendung des Diaphanometers sicherere Resultate als nach den bisher üblichen Verfahren, denn die bei denselben Messungen gewonnenen Werte sind stets untereinander vergleichbar. (Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussmittel 1904. 7, 587.)

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1904. 28, 562.

**Bemerkungen zur Zinnprobe.**

Von J. H. Collins.

Zur Bestimmung des Schwarzzinns in Erzen wird meist die Waschprobe (vanning) angewandt, welche in geübter Hand auch gute Resultate gibt. Mehr wissenschaftlich ist das Verschmelzen und die Reduktion der Probe mit Cyankalium mit nachfolgendem Auswiegen des Metallkorns. Häufig wird nun eine vorherige Reinigung des Materials durch Kochen mit Säuren empfohlen. Verf. macht darauf aufmerksam, daß Kassiterit beim Behandeln mit Salzsäure, auch wenn man etwas Salpetersäure zusetzt, teilweise in Lösung geht. Von anderer Seite wird dasselbe von verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink behauptet. Verf. hat nun in der zuletzt genannten Weise Versuche mit Zinnerzproben verschiedener Herkunft angestellt und zum Teil ganz beträchtliche Löslichkeitsziffern (bis 72 Proz.) festgestellt. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 928.) u

**Bestimmung von Zinn in Abgängen und Schlämmen.**

Von George L. Mackenzie.

Verf. bespricht zunächst das Verhältnis zwischen Waschprobe (vanning) und der Analyse. Für genaue Untersuchungen kommt nur letztere in Betracht. Die analytische Methode wird, wie folgt, ausgeführt: Man reinigt zuerst das Erz mit Königswasser, reduziert Zinnoxid mit Generatorgas (an Stelle von Wasserstoff), löst in Salzsäure unter Verwendung von Chlor, fällt mit Schwefelwasserstoff und glüht. Je nach dem Gehalte verwendet man 1—5 g, reibt die Probe vorher äußerst fein und mischt gut durch, übergießt mit Königswasser, kocht 20 Min. (wenn Wolfram vorhanden ist, länger), verdünnt mit heißem Wasser, filtriert und wäscht heiß nach. Ist Wolfram oder Silber im Erz, so digeriert man den Rückstand 10 Min. lang mit warmem verdünntem Ammoniak, filtriert, wäscht mit Ammoniak nach und äschert den Rückstand ein. Dieser besteht in der Hauptsache aus Kieselsäure, Zinnoxid und Eisenoxyd. Wenn Wolfram zugegen war, kann auch der Rückstand Wolframsäure enthalten, die jedoch leicht in Ammoniak löslich ist. Die Reduktion des Zinnoxides geschieht im Verbrennungsrohr im Gasstrom, 40 Min. lang ( $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ ), wobei man das Rohr einige Male dreht. Etwa noch vorhandenes Wolfram wird mit reduziert, Eisen zwar auch, letzteres wird aber später noch entfernt, Wolfram jedoch nicht. Die reduzierte Probe bedeckt man im Becherglase mit starker Salzsäure und gibt 2 ccm 10-proz. Permanganatlösung hinzu, erhitzt 20 Min. lang zum Kochen, setzt noch einige Tropfen Permanganat gegen das Ende zu und filtriert. Die so entstandene Lösung von Stannichlorid neutralisiert man fast vollständig mit Bicarbonat, leitet Schwefelwasserstoff ein, läßt über Nacht absitzen, filtriert, wäscht mit Ammoniumacetat, trocknet, verbrennt und wägt als Zinnoxid. Da beim Verbrennen leicht etwas Zinnsulfid weggehen kann, so setzt man etwas Salpetersäure hinzu. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 928.) u

**Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber.**

Von Henry W. Brownsdon.

Wenn Knallquecksilber durch einen Überschuß von Natriumthiosulfatlösung zersetzt wird, so reagiert die entstehende Lösung alkalisch, und die Bestimmung der Menge des so gebildeten Alkalis bietet eine leicht und schnell ausführbare Methode für die Bestimmung des Knallquecksilbers dar. Die hierzu einzig erforderliche Lösung ist eine nahezu  $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure, welche folgendermaßen eingestellt wird: 0,04—0,05 g reines Knallquecksilber — dargestellt durch Auflösen des gewöhnlichen Handelsproduktes (1 Mol.) in reiner Kaliumcyanidlösung (1 Mol.), Fällen des Knallquecksilbers aus der Lösung des Doppelsalzes durch verdünnte Salpetersäure, mehrmaliges Auswaschen durch Dekantieren und schließlich auf dem Filter, bis es gänzlich säurefrei ist, und danach Trocknen bei 80—90° — werden in einem 100 ccm-Kolben abgewogen, welcher etwa 50 ccm Wasser enthält. Sodann wird 1 g reines Natriumthiosulfat hinzugegeben, der Kolben gut geschüttelt, bis sich alles Knallquecksilber aufgelöst hat, und danach auf 100 ccm bis zur Marke aufgefüllt. Man pipettiert jedesmal 25 ccm der Lösung ab und titriert nach dem Zusatz eines Tropfens Methylorange mit Säure. Es ist gut, wenn man die Säure aus der Burette tropfenweise zufließen läßt, wobei man die zu titrierende Flüssigkeit die ganze Zeit schüttelt, so daß die Flüssigkeit an keiner Stelle sauer wird. Diese Titration wiederholt man 3 mal und nimmt aus den 3 Bestimmungen das Mittel. Auf diese Weise erhält man den Wert für 1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in g Knallquecksilber. Bei Anwendung der Methode auf die Bestimmung von Knallquecksilber in Zündhütchen und dergl. ist darauf zu achten, daß die Menge an Knallsalz in der Einwaage nicht 0,05 g überschreitet. Die Bestimmung wird, wie oben für das Knallquecksilber angegeben ist, ausgeführt. (Chem. News 1904. 89, 303.) r

**Bestimmung des Säuregehaltes von Hautpulver.**

Von J. Paessler.

2 g lufttrockenes Hautpulver werden mit etwa 50 ccm destilliertem Wasser übergossen und nach 2 Std. unter Zusatz von Azolithinlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Der Säuregehalt eines guten Hautpulvers soll etwa 0,15 Proz. Essigsäure entsprechen. (Ledermarkt, Collegium 1904, 23.) π

**Die Bestimmung von Schwefelsäure im Leder.**

Von M. Chas. Lamb und J. W. Lamb.

5 g fein zerschnittenes Leder werden mit 25 ccm 10-proz. Natronlauge und etwas Wasser bis zur Lösung erwärmt, aus dieser mit überschüssiger Salzsäure der größte Teil der organischen Verbindungen gefällt, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, verascht, mit wenig Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Verdünnen mit einem Überschuß von Benzidinchloridlösung versetzt. Nach etwa 10 Minuten wird das ausgefallte Benzidinsulfat abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen<sup>3)</sup>, mit dem Filter in einem Erlenmeyerkolben nach kräftigem Durchschütteln mit 50 ccm Wasser unter Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge zuletzt kochend titriert. Ebenso wird die Asche aus 5 g Leder titriert. Die Differenz von beiden Bestimmungen ergibt den Gehalt des Leders an Schwefelsäure. (Ledermarkt, Collegium 1904, 25.) π

**Die Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen.**

Von E. Boegh und S. Thorsen.

Eishaitran, welcher starke Neigung zum Ausharzen zeigt, läßt sich durch die unvollständige Löslichkeit in Wasser der aus Eishaitran hergestellten Seifen von anderen Tranen unterscheiden und in Mischung mit diesen nach folgender Methode nachweisen: 10 g Tran werden in einem Kolben mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm einer Natronlauge von 0,362 g NaOH in 1 ccm verseift, zur Trockne eingedampft und zuerst mit 50 ccm, dann mit je 5 ccm kochendem, destilliertem Wasser auf dem Wasserbade geschüttelt. Wenn zur vollständigen Lösung mehr als 70 ccm Wasser gebraucht werden, so darf man annehmen, daß der Tran mit Eishaitran gemischt ist. Beimischungen unter 20—25 Proz. lassen sich mit Sicherheit nicht immer nachweisen. (Ledermarkt, Collegium 1904, 73, 88.) π

**Morphinreaktion.**

Von C. Reichard.

Verf. hat gefunden, daß das Formaldoxim — am besten das Sulfat — ein Spezialreagens auf Morphin und seine Salze darstellt. Zu einer Mischung von schwefelsaurem Formaldoxim und konzentrierter Schwefelsäure bringt man eine Spur Morphin oder eines Morphinsalzes oder einen Tropfen einer Morphinsalzlösung. In der Kälte entsteht keine Veränderung, beim Erwärmen bildet sich eine intensiv blauviolette Flüssigkeit, deren Intensität auch bei Spuren von Morphin noch so stark ist, daß die Flüssigkeit dunkelblau erscheint. Eine ähnlich verlaufende Reaktion gibt Atropin, aber die Flüssigkeit wird nicht blau, sondern schwärzlich braun und schon bei Zusatz von wenigen Tropfen Wasser farblos, während dazu bei Morphin eine größere Wassermenge erforderlich ist. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 523.) s

Eine rasche und geeignete Methode für die quantitative elektrolitische Fällung des Kupfers. Von Theodore W. Richards und Harold Bisbee. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 534.)

**5. Nahrungsmittelchemie.****Verbesserte Fettbestimmungsmethode für Käse mit Dr. N. Gerbers Acidbutyrometrie.**

Von P. Wieske.

Die von Siegfeld veröffentlichte Modifikation des Dr. N. Gerberschen Verfahrens für die Fettbestimmung im Käse wurde vom Verf. nachgeprüft, und letzterer fand, daß in der Tat bei allen Käsesorten bei weitem nicht mehr so lange wie bei dem ursprünglichen Verfahren geschüttelt zu werden braucht, bis sich alle Käseteilchen in der Säure gelöst haben. In der von Siegfeld angegebenen Form ist jedoch das Verfahren zu umständlich, und daher wird die nachstehende von Dr. N. Gerber selbst angegebene Anordnung empfohlen. Das Wesentliche ist die Erhitzung der Schwefelsäure und das Schütteln des Käses mit heißer Schwefelsäure, und es liegt nichts im Wege, diese Erhitzung direkt im Butyrometer und im Wasserbade vorzunehmen. Dadurch wird vor allem auch eine Vermehrung und Verteuerung des Instrumentariums, sowie das in Händen von Praktikern ungenau und umständlich werdende Umgießen erspart. Die neue Dr. N. Gerbersche Methode ist folgende: Im 5 ccm-Becherglase mit Gummizapfen werden etwa 4—5 g Käse abgewogen und in das am verengten Halse verschlossene Produkt-Butyrometer entleert, unter Umständen mit Hilfe eines Drahtes. Nachdem dann das Butyrometer mit dem durchbohrten Gummizapfen mit Becherchen am unteren Ende verschlossen worden ist, lüftet man den kleinen oberen Zapfen und gießt verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. etwa 1,500) bis ungefähr zum Skalengrade 60 in den Prüfer, verschließt dann wieder oben und stellt das Butyrometer in das 70—80° C. heiße Wasserbad. Nach 15 Min. hat die Schwefelsäure die Temperatur des heißen Wasserbades angenommen, worauf das Butyrometer herausgenommen und kräftig geschüttelt wird. Wenn die vollständige Lösung der Eiweißstoffe sich etwas verzögert, so stellt man zwischendurch das Butyrometer wieder in das heiße Wasser. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, so

<sup>3)</sup> Vergl. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 1903. 16, 818.

läßt man die Flüssigkeit im Butyrometer sich etwas abkühlen, etwa auf 60° C., und setzt dann erst Amylalkohol hinzu, den man durch Hin- und Herneigen des Prüfers gründlich durchmischt. Die weitere Behandlung in der Zentrifuge, im Wasserbade und beim Ablesen geschieht wie früher. Für die vollständige Lösung der Eiweißstoffe kommt es sehr auf die Vorbereitung der Proben an, die bei den einzelnen Käsesorten je nach Qualitäten und Reifegraden sehr verschieden sind. Ganz harte und trockene Käse schabt man mit dem Messer oder zerreibt sie im Mörser. Käse von der Konsistenz des Emmenthaler, Eidamer oder Tilsiter werden mit dem Messer in möglichst feine Stückchen zerschnitten und geschabt. Weiche Käse braucht man nicht besonders zu zerkleinern, da sie sich sehr schnell fast wie Butter in der heißen Säure lösen. Die Erhitzung der Schwefelsäure braucht nicht über 80° C. hinauszugehen. (Milch-Ztg. 1904. 33, 353.) *ω*

### Einige Versuche

#### über den Übergang von Riech- und Farbstoffen in die Milch.

Von Dombrowsky.

I. Fütterungsversuche. Einer Ziege wurden abwechselnd folgende frische Pflanzen in größeren Mengen verabreicht: *Isatis tinctoria*, *Galium Mollugo*, *Echium vulgare*, *Melampyrum*, gelbe Rüben. Ferner wurden zeitweise unvermischt gegeben Anis- und Fenchelsamen, sowie Knoblauch und in Mischung mit Futter einigmal Alizarin. Der Geruch von Anis, Fenchel und Knoblauch ging in die Milch über. Der Geruch der ersten beiden war nicht unangenehm, mäßig stark und verschwand beim Kochen, während Geruch und Geschmack des Knoblauchs auch nach Kochen und Abkühlen lange erhalten blieben. Veränderung der Farbe zeigte die Milch nur nach Fütterung mit gelben Rüben bezw. Chrysophansäure in schwachem Maße. Der Übergang von Alizarin in die Milch ließ sich erst nach Alkalizusatz erkennen. — II. Geruchsveränderungen der Milch beim Stehen in stark riechenden Räumen. Geruch von Jodoform und *Oleum anisi* wird rasch angenommen und lange festgehalten, Geruch von Carbonsäure rasch aufgenommen, aber auch rasch wieder verloren, ebenso die Gerüche von Formalin und *Oleum terebinthini*. Geruch von Chlorkalk wird nur sehr schwach angenommen. (Arch. Hyg. 1904. 50, 183.) *sp*

#### Erfahrungen mit einer Buttermilchkonserve als Säuglingsnahrung.

Von Hans Koepe.

„Holländische Säuglingsnahrung“ von Staudt & Co. in Vilbel hält sich monatelang unverändert und ergab bei kranken Säuglingen ebenso gute Resultate, wie sie von frischer Buttermilch zu erwarten sind. Der niedrige Preis ermöglicht dauernde Ernährung mit diesem Präparate, das aber vor dem Gebrauche gut durchgeschüttelt werden muß, da es sich bei längerem Stehen in mehrere Schichten sondert. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 917.) *sp*

## 6. Agrikulturchemie.

### Ein Verdunstungsmesser.

Von Alfred Mitscherlich.

Alle bisher konstruierten Verdunstungsmesser haben den Nachteil, daß sie einmal nicht im Freien aufgestellt werden können, da hineinregnendes Wasser die Messungen unmöglich macht, und ferner den, daß dem Winde kein freier Zutritt zu der Wasseroberfläche gewährt werden kann, da man das Wassergefäß nicht bis an den Rand mit Wasser vollfüllen darf. Geschieht letzteres aber nicht, so wird die Wasserverdunstung durch den überstehenden Gefäßrand beeinflusst. Der vom Verf. konstruierte Apparat kann direkt auf dem Versuchsfelde aufgestellt und dem Winde und Regen ausgesetzt werden. Das Prinzip des Apparates beruht auf der kapillaren Sättigung einer unveränderlich festen Oberfläche mit Wasser und auf Verdunstung des Wassers an dieser Oberfläche. Als solche Oberfläche, welche sich kapillar mit Wasser sättigt, dient eine einfache Tonzelle, wie solche zu elektrischen Elementen Verwendung finden. Solche kapillar gesättigte Tonzelle vermag, wenn sie feinporig genug ist, einem Drucke von 1 at<sup>m</sup> standzuhalten, bevor sie das kapillar aufgenommene Wasser austreten läßt. Die kapillare Steighöhe beträgt demnach in ihr etwa 10 m. Die Oberfläche der Tonzelle wird durch Regen und sonstige Witterungseinflüsse nicht deformiert. Aus den vergleichenden Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß der Apparat verschiedene Vorteile bietet. (Landw. Versuchsstat. 1904. 60, 63.) *ω*

#### Untersuchungen über die Frage, ob die Keimung der Pflanzensamen mit einer Entwicklung von freiem Stickstoff verbunden ist.

Von N. Castoro.

Ob während der Keimung der Pflanzensamen und während des Wachstums der jungen Pflänzchen freier Stickstoff sich entwickelt, ist eine noch unentschiedene Frage. Aus der vom Verf. gegebenen Literaturübersicht geht hervor, daß von den Forschern, die sich mit dieser Frage beschäftigten, nur drei das mit dem keimenden Samen in Berührung gewesene Gasgemenge auf seine Bestandteile untersuchten, und daß nur einer, M. Schulz, zu der Schlußfolgerung kam, daß in Berührung mit

den keimenden Samen die Stickstoffmenge in der Luft sich vermehrt hatte. Verf. hat, wie viele andere Forscher, vergleichende Stickstoffbestimmungen in den ungekeimten Samen und in den Keimpflanzen angestellt und verwendete Samen von *Phaseolus multiflorus*, *Pisum sativum*, *Lens esculenta*, *Zea Mais*, *Helianthus annuus* und *Tropaeolum majus*. Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist in den Keimpflanzen teils etwas mehr, teils etwas weniger Stickstoff gefunden worden als in den ungekeimten Samen; die Differenz zwischen der in den Pflanzen und der in den Samen vorgefundenen Stickstoffmenge ist aber stets nur gering und liegt wohl in allen Fällen innerhalb des Versuchsfehlers. Die Ergebnisse dieser Versuche führen also nicht zu der Schlußfolgerung, daß die vom Verf. untersuchten Keimpflanzen während ihrer Entwicklung Stickstoff verloren haben. (Landw. Versuchsstat. 1904. 60, 41.) *ω*

#### Die Natur der Hauptphosphorverbindung in Weizenkleie.

Von A. J. Patten und E. B. Hart.

Aus der Untersuchung der Verf. ergibt sich folgendes: Der gesamte lösliche Phosphor der Weizenkleie ist organischer Natur. Die organische Verbindung kommt in der Kleie selbst als ein Magnesiumcalciumkaliumsalz einer phosphororganischen Säure vor. Die freie Säure entspricht der Formel  $C_2H_3P_2O_9$  und ist wahrscheinlich identisch mit Posternaks Anhydrooxymethylendiphosphorsäure. Die Alkalisalze jener Säure sind leicht löslich in Wasser. Die Calcium- und Kupfersalze sind schwach löslich, während die Baryum- und Strontiumsalze es nur spärlich sind. Die Säure und ihre Salze scheinen im Pflanzenreiche weit verbreitet zu sein, indem sie bereits aus den Samen der Rottanne, der Erbsen, Bohnen, des Kürbis, der roten und gelben Lupine, auch aus Kartoffel- und anderen Knollen und auch Zwiebeln isoliert worden sind. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 564.) *γ*

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Sind unsere Arsengegengifte immer arsenfrei?

Von Casimir Strzyzowski.

Magnesiumoxyd und Magnesiumoxydhydrat fand Verf. mit Hilfe eines verbesserten Marshschen Apparates häufig arsenhaltig. Von 41 Proben enthielten 26 Arsen und zwar 0,1—5 mg Arsenrioxyd in 100 g; die hohen Mengen fanden sich nur in Präparaten aus Paris und Mailand, während eine Probe *Magnesia usta Ph. G. IV* der Schering'schen Fabrik sich durch besondere Reinheit auszeichnete. Schädliche Wirkungen dürfte dieser Arsengehalt nicht bedingen, da die Anwendung in alkalischem Medium erfolgt. Er kann aber für forensische Untersuchungen von Bedeutung sein. (Münch. mediz. Wochenschr. 1904. 51, 1001.) *sp*

### Über Haltbarmachung von *Liquor aluminii acetici*.

Von Hans Vörner.

Für die Anwendung des Präparates ist es ein Übelstand, daß es beim Aufbewahren, sowohl in der officinellen Konzentration, als auch in der für den Gebrauch üblichen Verdünnung, einen Teil des Gehaltes in Form basischer Verbindungen ausscheidet und so an Wirksamkeit verliert. Verf. suchte dies durch Zusatz solcher Substanzen zu beseitigen, die an sich eine günstige Wirkung auf entzündliche Prozesse der Haut ausüben. Bleiacetat und Zinksulfat hatten nicht den gewünschten Erfolg. Dieser wurde aber durch Borsäure erreicht, bei deren Gegenwart die Lösungen selbst beim Erwärmen klar bleiben. Ein Zusatz von 0,25 Proz. Borsäure genügt schon, und selbst vollständige Sättigung der Lösung mit Borsäure beeinträchtigt die Heilwirkung nicht, unterstützt sie vielmehr in manchen Fällen. (Münchener mediz. Wochenschr. 1904. 51, 1000.) *sp*

### Reinheit des Antifebrins.

Von W. Vaubel.

Verf. beobachtete, daß ein aus dem Handel als Pharmakopöeware bezogenes Acetanilid größere Mengen von Acetoluid enthielt. Letzteres ist aber wegen seiner üblen Nebenwirkungen eine sehr bedenkliche Verfälschung, so daß eine Prüfung auf Acetoluid unbedingt erforderlich ist. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 523.) *s*

### Lactagol.

Von G. Fendler.

Unter obigem Namen wird ein „pulverförmiges Extrakt aus Baumwollensamen“ in den Handel gebracht, dessen Wirkung in einer Vermehrung sowohl der absoluten Menge, als auch des Fett- und Stickstoffgehaltes der Kuhmilch bestehen soll. Das Lactagol ist ein gelblich weißes, staubeines, leichtes, geruchloses Pulver von mehlartigem Geschmack, in Wasser fast unlöslich, fast völlig löslich in verdünnter Natronlauge. Die Untersuchung ergab: Wasser 11,60, Mineralbestandteile 0,40, Gesamtphosphorsäure ( $P_2O_5$ ) 0,13, Stickstoff 15,51 Proz. Lecithinphosphorsäure war in bestimmbarer Menge nicht vorhanden. Das Lactagol ist ein Proteinkörper, welcher nur Spuren von fremden Beimengungen enthält, es ist der Gruppe der Nährpräparate aus dem Pflanzenreiche zuzuzählen. Zu dessen Verhalten bemerkt Verf.: Gibt man zu einer Anschüttelung von 0,5 g Lactagol mit 10 ccm Wasser 1 ccm

(15-proz.) Natronlauge und schüttelt einige Minuten gut durch, so entsteht eine Gallerte, die sich mit Wasser zu einer trüben, gelblichen, stark schäumenden Flüssigkeit mischt. Auf Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fällt ein flockiger, gelblich weißer Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser durch Kochen mit Wasser in Lösung bringen und hieraus durch verdünnte Schwefelsäure wieder fallen läßt. Es soll höchstens 15 Proz. Feuchtigkeit enthalten und beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 Proz. Asche hinterlassen; der Stickstoffgehalt des Trockenrückstandes ist nicht beträchtlich weniger als 17 Proz. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 477.) *s*

Selbstentzündung von Benzin im pharmazeutischen Laboratorium. Von P. Lohmann. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 523.)

Künstlicher (synthetischer) Perubalsam. Von F. Evers. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 525.)

Beiträge zur Untersuchung einiger Gummisorten des Handels. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Zentralh. 1904. 45, 469.)

Über Gelatine und Gelatineserum. Von M. v. Waldheim. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 625.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Zur Kenntnis des Epinephrins (Adrenalins).

Von Emil Abderhalden und Peter Bergell.

Die Verf. haben gefunden, daß bei der zur Herstellung des blutdrucksteigernden Prinzips der Nebenniere, des Epinephrins oder Adrenalins, benutzten Methode von Abel stets eine geringe Zersetzung der Substanz stattfindet. Sie haben die Verbindung nun nach einem Verfahren hergestellt, das von Anfang an eine Oxydation vermeidet. Die Drüsen wurden mit essigsäurem Alkohol unter Einleiten von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und mit Ammoniak gefällt. Zur Reinigung wurde der Niederschlag zweimal als Oxalat umgelöst und gefällt. Die Präparate waren stets rein weiß; Zersetzungspunkt  $212^{\circ}$  ( $216^{\circ}$  korr.). Der Kohlenstoffgehalt war ein höherer als der der bisherigen Präparate. Die Verf. schließen sich zwar der Ansicht Paulys an, der die Formel  $C_9H_{13}NO_3$  verteidigt, machen aber auf die Oxydierbarkeit der Substanz bezüglich der Bewertung der Analysenzahlen aufmerksam. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2022.) *β*

### Über das Epinephrin (Epirenan).

Von Emil Abderhalden und Peter Bergell.

Epirenan nennen die Chemischen Werke vorm. Dr. Heinrich Byk ihr Präparat, das, schön kristallisiert und analysenrein, weitaus das reinsten aller im Handel befindlichen ist. Bei der Darstellung ist die Oxydation der freien Base zu vermeiden, was durch Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre erreicht wird. Das Präparat ist rein weiß und zersetzt sich erst bei  $216^{\circ}$  (korr.). Die übliche 0,1-proz. Lösung bleibt auch bei langem Stehen an der Luft völlig wasserhell und klar. Die Analyse ergab 59,22 Proz. C und 7,23 Proz. H., was für die von Aldrich, v. Fürth und Pauly angenommene Formel  $C_9H_{13}NO_3$  spricht. Das Präparat wird nach Untersuchungen von Jakob als hochwirksam für die Steigerung des Blutdruckes bezeichnet. (Münchener medicin. Wochenschr. 1904. 51, 1003.) *sp*

### Über chemische Vorgänge bei der Einwirkung von Licht auf fluoreszierende Substanzen (Eosin und Chinin) und die Bedeutung dieser Vorgänge für die Giftwirkung.

Von Walther Straub.

Eosin, Chininsulfat und in geringerem Maße auch Äskuletin machen im Lichte und bei Gegenwart von Jodkalium aus diesem Jod frei. Dieser Prozeß bleibt, ebenso wie die Giftwirkung gegenüber Infusorien, aus, wenn die Luft durch Evakuierung entfernt ist, oder wenn reduzierende Substanzen, z. B. Natriumsulfit, in genügender Menge zugefügt werden. Verf. betrachtet den Vorgang als eine Autoxydation der betreffenden fluoreszierenden Substanzen zu Superoxyden, welche ihrerseits energisch oxydieren. Zur Stütze dieser Ansicht dienen quantitative Beobachtungen über Einfluß der Dichte der Jodkalium- und der Eosinlösung, Geschwindigkeit der Jodabspaltung usw. (Münchener medicin. Wochenschr. 1904. 51, 1093.) *sp*

### Über die Wirkung photodynamischer (fluoreszierender) Stoffe auf Bakterien.

Von A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner.

Die von Dreyer mit konzentriertem Licht (Finsen-Apparat) ausgeführten Versuche halten die Verf. nicht für maßgebend, weil hierbei, wie ihre Nachprüfung ergab, Temperaturerhöhungen nicht ausgeschaltet werden können. Sie stellten ihre eigenen Versuche, ebenso wie die früheren mit Paramecien, in diffusem Tageslichte an. Als Testobjekte dienten *Bac. acidi lactici*, *Bac. prodigiosus* und *Proteus vulgaris*. Dichloranthracendisulfosaures Natrium war ohne Wirkung, Eosin von sehr

schwacher, Erythrosin von stärkerer. Am wirksamsten erwiesen sich Tetrajodtetrachlorfluorescein (Rose bengale), Phenosafranin und Methyleneblau, welche die genannten Bakterien schon am 1. bis 2. Tage abtöten. Aber auch deren Wirkung auf Bakterien ist viel geringer als die auf Paramecien. Auf diese sind übrigens auch die von Bakterien produzierten fluoreszierenden Stoffe von starker photodynamischer Wirkung. (Münchener mediz. Wochenschr. 1904. 51, 1096.) *sp*

### Entstehen bei der Fäulnis flüchtige Phosphorverbindungen?

Von Ch. Yokote.

Nachdem die hohe Giftigkeit des Phosphorwasserstoffs festgestellt wurde, erschien es von wesentlicher Bedeutung, ob die vorhandenen Angaben über die Bildung dieses Gases bei der Fäulnis phosphorhaltiger Substanzen zutreffen. Verf. konnte nun auch aus großen Mengen faulender Substanzen, wie Hirn, Fisch, Käse, bei bis gegen 30 Tage fortgesetzten Versuchen keine flüchtigen durch Brom absorbierbaren Phosphorverbindungen nachweisen. Vereinzelt positive Befunde ließen sich auf einen Phosphorgehalt der verwendeten Gummiverbindungen zurückführen und blieben bei Vermeidung solcher Verbindungen aus. (Arch. Hyg. 1904. 50, 118.) *sp*

### Zur Toxingewinnung aus gefrorenen Typhusbazillen.

Von G. Bassenge und Martin Mayer.

Das Verfahren von Macfadyen wurde insofern befolgt, als die Bazillen durch flüssige Luft zum Erhärten gebracht wurden, die Zerkümmerung konnte aber nur durch Handkraft, nicht durch mechanische Hilfsmittel erfolgen. Dabei blieben stets noch entwicklungsfähige Bazillen zurück, von denen die Flüssigkeit durch Filtration mittels Pukall-Filter befreit wurde. Sie zeigte dann Meerschweinchen gegenüber nur geringe Giftigkeit und erzeugte im Tierkörper agglutinierende und bakterizide Antikörper, gab auch mit Typhusserum spezifische Fällung. Das eigentliche Typhustoxin scheint auf diese Weise nicht in erheblicher Menge gewonnen zu werden. Es ist auch anzunehmen, daß dieses nicht in den Bakterienleibern verbleiben, sondern in das Nährsubstrat übergehen würde, und daß die Versuche, es hieraus zu gewinnen, hauptsächlich deshalb ergebnislos blieben, weil die gebräuchlichen künstlichen Nährböden für die Giftbildung unzureichend sind. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 332.) *sp*

### Die Tuberkulinreaktion.

Von Feistmantel.

Aus der dem Tuberkelbazillus nahe verwandten pathogenen Streptothrix farcinica ließ sich in analoger Weise, wie das Tuberkulin aus diesem, ein Gift gewinnen, welches mit denen des Tuberkulins vollständig identische pyrogene Eigenschaften besitzt. Die gleiche Dosis Tuberkulin ruft bei tuberkulösen und bei mit farcinica infizierten Meerschweinchen die typische Reaktion hervor, ebenso andererseits die gleiche Dosis Farcingift. Es ist demnach die Tuberkulinreaktion nicht als spezifische Art-, sondern als Gattungsreaktion zu betrachten. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 282, 406.) *sp*

### Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Essentia antimellini composita bei Diabetes mellitus.

Von J. B. Studzinski.

Das Mittel, dessen wirksamer Bestandteil das aus der Jambulpflanze gewonnene Antimellin sein soll, ist eine trübe, grünlich braune Flüssigkeit von ziemlich ekelhaftem, übrigens in den einzelnen Flaschen verschiedenem Geschmack. Der Preis ist ein sehr hoher, für jede Dosis etwa 4 M. In 3 Fällen von essentiellen Diabetes hat Verf. das Mittel angewendet. Aus den im einzelnen wiedergegebenen Beobachtungen geht hervor, daß kein wahrnehmbarer Einfluß auf die tägliche Harnmenge, den prozentualen oder den täglichen Zuckergehalt ausgeübt wurde. Auch auf das Allgemeinbefinden wirkte das Mittel nicht günstig ein. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 876, 920.) *sp*

Veronal in der Kinderpraxis. Von Fritz Schiffer. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 920.)

Untersuchungen über die Alexine und mikrobiziden Substanzen des normalen Serums. Von Yvo Pirenne. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 256, 388.)

Experimentelle Beiträge zur Theorie der Agglutination. I. Normalagglutinine. Von Rob. Scheller. (Ztschr. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 427.)

Über die Wirkung des Natrium salicylicum auf den Harnapparat. Von E. Knecht. (Münchener medicin. Wochenschr. 1904. 51, 956.)

Die Hydrolyse des Buttersäureäthylesters durch Lipase. Von J. H. Kastle, M. E. Johnston und E. Elvove. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 521.)

Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff als Stickstoffquellen für Pilze und Mikroorganismen. Von J. H. Kastle und E. Elvove. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 550.)

**9. Hygiene. Bakteriologie.**

**Bakteriologische Untersuchungen zur Beurteilung von Kleien nach ihrer Neigung zur Schimmelbildung.**

Von Paul Gordan.

Auf Veranlassung von Prof. Schmöger führte Verf. eingehende Untersuchungen über die sogenannte Keimkastenmethode im städtischen bakteriologischen Institute zu Danzig aus, um vor allem nachzuweisen, ob die Schimmelpilze oder andere Mikroorganismen sich bei der Keimkastenmethode besonders entwickeln, und ob die bei dieser Prüfung beobachteten Erscheinungen einen Rückschluß erlauben auf die Qualität des Futtermittels, wie sich diese aus der üblichen makro- und mikroskopischen Untersuchung auf Reinheit ergibt. Zunächst schien es von Bedeutung, festzustellen, welche Rolle die Menge des zugesetzten Wassers beim Schimmeln der Kleien im Brutschranke spielt. Aus den hierzu angestellten Versuchen scheint hervorzugehen, daß bei Kleien mit einem Wasserzusatz von etwa 5 ccm zu 3,0 g Kleie die günstigsten Bedingungen für das Schimmelwachstum gegeben sind oder doch zuerst makroskopisch Schimmel wahrzunehmen ist. Weitere Versuche zeigten, daß bei der Keimkastenmethode eine ungeheure Vermehrung der Bakterien stattfindet, und daß sehr wahrscheinlich dabei Zersetzungen nebenher laufen, die dem Wachstum der Schimmelpilze hinderlich sind. Damit im Einklange steht die Beobachtung, daß bei den reinen Kleien, die nur relativ wenig Bakterien enthielten, regelmäßig, allerdings erst nach zwei Tagen, im Keimkasten Schimmelbildung eintrat, während bei den mit Trieurausputz, Abfall vom Bürstengang, Brandsporen und Schimmelfäden usw. behafteten Kleien, die im allgemeinen viel mehr Bakterien enthielten, sich häufig keine Schimmelbildung nachweisen ließ, und doch konnten bei den letzteren Kleien bei der Prüfung auf Schimmelpilze in den Petrischalen im allgemeinen viel Pilzmyzelien in 0,01 mg beobachtet werden. Diese Versuche liefern natürlich nur einen Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob der Keimkastenmethode eine wesentliche Bedeutung für die Prüfung des Wertes der Futtermittel (bezw. Kleien) zukommt. Verf. möchte aus ihnen folgern, daß diese Methode von nicht großer Bedeutung ist, denn, wenn auch die mit Milben behafteten Kleien, die also sicherlich von mangelhafter Frische waren, immer innerhalb 24 Std. schimmeln, so zeigten andererseits gerade die reinen guten Kleien, allerdings erst innerhalb zweier Tage, Schimmelrasen und viele stark mit Schmutz und Mühlenausputz verunreinigte Kleien dagegen auch bei 8-tägigem Stehen keine Schimmelbildung. Zum Schluß gibt Verf. noch eine kurze Beschreibung der in den Kleien gefundenen Bakterien und ihres Verhaltens auf verschiedenen Nährböden. (Landw. Versuchsstat. 1904. 60, 73.)

**Einige Bemerkungen**

**zu neueren Arbeiten über die Morphologie des Milzbrandbazillus.**

Von A. Grimme.

Darlegungen über die sonstigen Zelleinschlüsse sich vorbehaltend, gibt Verf. für das Fett, welches in Gestalt von Tröpfchen im Innern des Zelleibes auftritt und einen für den Aufbau der Sporen erforderlichen Reservestoff darstellt, folgende Charakteristik: Die Fetttropfen sind kugelförmig und stark lichtbrechend. Sie färben sich nicht in den gebräuchlichsten Anilinfarbstoffen: Fuchsin, Methylenblau, Methylviolett usw., sondern erscheinen als weiße Flecke in so gefärbten Protoplasten. Sie färben sich in Dimethylamidoazobenzol gelb, in Amidoazobenzolazo-β-naphthol (Sudan III) rot, durch Naphtholblau blau. Zweckmäßig wird für diese Färbungen eine Öse wässriger Bakterienaufschwemmung mit 1 Tropfen Farbstofflösung versetzt. Eine prägnante Doppelfärbung erzielt man durch Anwendung der Methylenblau-Sudanmethode nach A. Meyer. Die Fetttropfen lösen sich in Chloralhydrat (5:2 Wasser), nicht aber in Eau de Javelle. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 352.)

**Färbungen agglutinierter Typhusbazillen mit Silbernitrat.**

Von A. Hinterberger.

Da die Silbernitratfärbung die Geißeln sehr schön hervortreten läßt, wurde sie benutzt, um zu prüfen, ob bei der Agglutination eine Veränderung der Geißeln vor sich geht. Dies ist nicht der Fall bei Agglutination durch spezifisches Serum, wohl aber bei solcher durch chemische Mittel (Safranin, Vesuvin, Sublimat). Hier zeigen sich mehr oder minder abgerissene, unregelmäßig gebogene und geknickte Geißeln. Bei der Färbung der Serumagglutinationspräparate ist bemerkenswert, daß in dem im allgemeinen dunkel gefärbten Serum zuweilen ein heller Hof um die Bazillenhaufen herum hervortritt. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 457.)

Beiträge zur Frage der Arteinheit der Streptokokken. Von Hermann Rieke. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 321.)

Über die pathogene Wirkung einiger Streptothrix-(Aktinomyces-) Arten. Von F. Sanfelice. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 355.)

Beitrag zum Vergleich der Kleinschen Hefe mit anderen pathogenen Sprosspilzen. Von Erich Cohn. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 369.)

Zu den Verfahren von Hesse und Spengler für Züchtung des Tuberkelbazillus. Von L. Jacqué. (Zentralbl. Bakteriologie. 1904. [I] 36, 461.)

Über Absorption von Gasen durch Kleidungsstoffe. Von Ch. Yokote. (Arch. Hyg. 1904. 50, 128.)

Über die Zersetzungs Vorgänge in schmutziger Unterkleidung. Von Ch. Yokote. (Arch. Hyg. 1904. 50, 158.)

**12. Technologie.**

**Grödener Ton.**

Da der Grödener Ton eine hervorragende Plastizität besitzt und erst bei Segerkegel 34 zu schmelzen beginnt, eignet er sich nicht nur für die Herstellung von Steingut, sondern auch für die Anfertigung von Schamottesteinen, Kapseln und Glaskränzen. Seine Zusammensetzung ist die folgende:

49,90 Proz. SiO <sub>2</sub>		
34,99 " Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1,20 " Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0,50 " CaO		
0,38 " MgO		
2,02 " Alkalien		
11,28 " Glühverlust		
100,27 Proz.		

Rationelle Analyse.	
82,58 Proz. Tonsubstanz	
14,49 " Quarz	
2,93 " Feldspat	
100,00 Proz.	

Da der Ton sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur dicht brennt, so wird er auch von alkalireichen Glasgemengen verhältnismäßig wenig angegriffen. Von Schwefelkies ist das Material frei. (Sprechsaal 1904. 37, 569.)

**Künstliche Vermehrung des Bindevermögens der Tone.**

Von Seger & Cramer.

Im Anschluß an die schon früher mitgeteilten Versuche nach dreiwöchiger Beobachtungsdauer wurden die Versuche mit Probekörpern 1. aus Kaolin ohne Zusatz, 2. aus Kaolin mit 2 Proz. Gerbsäure, 3. aus Kaolin mit 2 Proz. Stärke und 4. aus Kaolin mit 2 Proz. Dextrin, wobei aus den so behandelten Kaolinmassen zur Beobachtung Probekörper aus 1 T. Kaolinmasse und 2 T. Normalsand gefertigt worden waren, nach sechsmonatiger Feuchtlagerung der Massen wiederholt. Aus den Versuchsergebnissen ist zu folgern, daß die Naßlagerung an sich, ohne Zusätze, einen günstigen Einfluß ausübt, daß aber die Länge der Dauer der Lagerung von nicht so großem Einfluß zu sein scheint, wie man zunächst annehmen möchte. Setzt man das Bindevermögen des ungelagert verformten Kaolins = 1, so betrug die entsprechende Zahl nach drei Wochen 1,35, nach 6 Monaten 1,39. Der Stärkezusatz zeigte keinen Einfluß, Dextrin wirkte unmittelbar als Klebstoff, nach 3 Wochen betrug das Bindevermögen 3, bei längerer Dauer trat dagegen ein Rückschritt ein, es war 2,63; offenbar ist diese Erscheinung auf Zersetzung des Dextrins durch Fäulnis zurückzuführen. Am wirkungsvollsten zeigte sich der Gerbsäure-Zusatz; nach 3 Wochen war das Bindevermögen 1,75, nach 6 Monaten 3,22. Die Schwindung erwies sich bei allen mit organischen Stoffen versetzten Proben größer als bei dem nicht versetzten Kaolin; durch längere Lagerung wird die Schwindung nicht vergrößert, sondern anscheinend etwas verringert. (Tonind.-Ztg. 1904. 28, 641.)

**Einfluß von Ton auf die Festigkeit von Beton.**

Von Seger & Cramer.

Um die vielverbreitete Ansicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen, daß Ton im Betonsand oder -kies schädlich sei, wurden Versuchskörper bei Luft- bzw. Wasserhärtung 1. aus 1 Zement und 3 Mauersand, der keine abschlämmbaren Teile enthielt, 2. aus 1 Zement, 2,7 Mauersand und 0,3 Kaolin und 3. aus 1 Zement, 2,7 Mauersand und 0,3 fettem, rotbrennendem Ziegelton auf Zug- und Druckfestigkeit geprüft. Die Proben zeigten nach einmonatiger Beobachtung:

	I		II		III	
	Zug	Druck	Zug	Druck	Zug	Druck
a) bei Luftlagerung	20,91	175,3	27,84	163,4	26,21	157,8
b) bei Wasserlagerung	17,85	142,9	21,12	140,5	16,43	125,4

Die Prüfungsergebnisse sind Durchschnittswerte aus je 10 Proben. (Tonind.-Ztg. 1904. 28, 726.)

**Gewaschener Portlandzement.**

Von E. Cramer.

Die Zementwarenfabrikation hat vielfach unter der Gegenwart löslicher Salze und freien Ätzkalkes, die zu Ausschlägen Anlaß geben, zu leiden, und es sind verschiedene Wege zur Beseitigung dieses Übelstandes eingeschlagen worden, ohne daß aber eine völlig befriedigende Lösung gefunden wurde. Verf. versuchte, Portlandzement in gemahlenem Zustande durch Waschen von den ausschlaggebenden Stoffen zu befreien, erhielt dabei aber eine bedeutende Minderung der Festigkeiten der Probekörper. Die Probekörper zeigten im Mittel aus je 10 Versuchen bei einer Zusammensetzung von 1 Zement und 3 Normalsand, je nachdem ungewaschener oder gewaschener Zement verwendet wurde, in kg/qcm:

	mit ungewaschenem Zement		mit gewaschenem Zement	
	Zug	Druck	Zug	Druck
bei einer Erhärtung von 7 Tagen	16,04	143,4	8,95	78,0
28 "	22,13	175,9	14,42	143,7
90 "	28,41	234,7	17,99	191,2

(Tonind.-Ztg. 1904. 28, 626.)

### Flugstaub in Trockenkammern.

Von E. Cramer.

Verf. weist auf die wiederholt beobachtete Erscheinung hin, daß beim Brennen Alkali aus dem Brenngute verflüchtigt wird, und belegt dies analytisch durch die Untersuchung von Flugstaub, der sich in einer Portlandzement-Fabrik, bei welcher die Abgase aus den Schächtofen in Trockenkammern geleitet wurden, in letzteren vorfand. Der alkalisch reagierende Flugstaub enthielt 43,65 Proz. Unlösliches und 56,35 Proz. Lösliches. Das Unlösliche enthielt 31,4 Proz.  $\text{SiO}_2$ , 14,7 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,9 Proz.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 36,8 Proz.  $\text{CaO}$ , 1,3 Proz.  $\text{MgO}$ , 10,9 Proz. Glühverlust. Diese Zusammensetzung ist für Portlandzement zu silicatreich, entsprach also nicht mehr der Rohmischung. Die Zusammensetzung des Löslichen ergab 61,1 Proz. schwefelsaures Kalium und 38,9 Proz. kohlensaures Kalium. (Tonind.-Ztg. 1904. 28, 531.)  $\tau$

### Zur Einführung von Preßhefen vom sparrigen Typus.

Von Paul Lindner.

Anschließend an seine früheren Untersuchungen<sup>4)</sup> über das sparrige Wachstum der Preßhefen hat Verf. 5 Proben von Wiener Preßhefen auf diese Eigenschaft ihres Wachstums geprüft. Es konnte konstatiert werden, daß sämtliche Proben durchweg im sparrigen Typus wachsen. Mit dieser Feststellung ist die weite Verbreitung des sparrigen Preßhefentypus dargelegt, zumal auch hier in Betracht gezogen werden muß, daß Wien in bezug auf Massenproduktion von Preßhefe mit an erster Stelle marschiert. Die Vorteile, welche sich für eine Preßhefenfabrik aus der Führung einer sparrigen Hefe ergeben, sind folgende: 1. Sie kann sich selbst beständig darauf hin kontrollieren oder kontrollieren lassen, ob der Wachstumstypus einheitlich geblieben ist. 2. Sie kann leicht den Nachweis führen, ob eine von ihr abgegebene Hefe mit nicht sparrig wachsenden Hefen vermischt worden ist. 3. Sie kann innerhalb 24 Std. Zweifeln gegenüber den Beweis erbringen, daß ihre Hefe, weil sparrig wachsend, einem wirklichen Preßhefentypus angehört. Verf. hält dafür, daß die allgemeine Einführung des sparrigen Preßhefentypus so gut wie gar keine Schwierigkeiten darbieten wird, und daß eine so leichte analytische Methode die beste Waffe gegen Verfälschungen abgeben wird. (Ztschr. Spiritusind. 1904. 27, 225.)  $\rho$

### Einfluß der in den natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Extraktion der gerbenden Substanzen.

Von Ed. Nihoul und L. van de Putte.

Aus der mit größerem Analysenmaterial belegten Arbeit können hier nur die Hauptergebnisse angeführt werden: Chloride üben bei der Extraktion einen stark zerstörenden Einfluß auf die gerbende Substanz aus, sehr verdünnte Lösungen haben jedoch so gut wie keine Wirkung auf den Gerbstoff. Sulfate zeigen eine noch stärkere Wirkung als die Chloride. Fichten- und Eichenrinde sind empfindlicher gegen Sulfate als Sumach. Eine chemische Reinigung des Wassers mittels Natriumcarbonates hat für die Extraktion keinen Zweck, da die Chloride und Sulfate des Natriums meist ebenso schädlich wirken wie die des Calciums und Magnesiums. Die in den Gerbereiwässern gelösten Mineralstoffe können den Aschengehalt der fabrizierten Leder beeinflussen, und man kann sogar in den letzteren freie Schwefelsäure finden, ohne daß dieses Produkt bei der Herstellung gebraucht worden wäre, wenn sulfathaltiges Wasser verwendet worden ist. (Ledermarkt, Collegium 1904, 17, 28.)  $\pi$

### Über den Einfluß der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmaterien.

Von Johannes Paessler.

Während Nihoul und van de Putte (vorstehend) bei der Extraktion von Eichenrinde, Scorza rossa (Rinde der Aleppo-Kiefer?) und Sumach mit den Lösungen verschiedener Chloride erhebliche Gerbstoffverluste fanden, wurden bei Wiederholung dieser Versuche mit 1-proz. Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium gegenüber destilliertem Wasser bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Sumach und Myrobalanen entweder gar keine oder nur ganz minimale Gerbstoffverluste gefunden, bei Trillo dagegen bei chloridhaltigem Wasser eine Gerbstoffabnahme bis 10 Proz. konstatiert; dagegen werden durch chloridhaltige Wässer mehr organische Nichtgerbstoffe gelöst als durch destilliertes Wasser. (D. Gerber-Ztg. 1904. 47, No. 66, 67.)  $\pi$

### Notiz über den Gebrauch von Baryumhydrat an Stelle der Kalk-Sodamischung, welche gewöhnlich zum Weichmachen von Wasser angewendet wird.

Von Julius Hülsen.

Im Anschluß an die von Nihoul und van de Putte (s. oben) festgestellte verderbliche Wirkung der Chloride und Sulfate in dem zur Extraktion von Gerbmaterial dienenden Wasser wird die Anwendung von Baryumhydrat empfohlen, welches die Bicarbonate, sowie die gelösten Sulfate ausfällt und Magnesiumchlorid unter Bildung von unlöslichem Magnesiumhydrat und von Baryumchlorid zersetzt. (Ledermarkt, Collegium 1904, 120.)  $\pi$

### Notiz über die Veränderungen, welche die Lösungen der gerbenden Substanzen erleiden.

Von Ed. Nihoul und L. van de Putte.

Die Verf. zeigen bei Eichenrinde, Fichtenrinde und Sumach, daß deren filtrierte Auszüge in der bei der internationalen Methode vorgeschriebenen Stärke beim Stehen Ausscheidungen von schwer löslichem Gerbstoff geben, welche in verdünnten Lösungen nicht mehr auftreten. Beim Erhitzen tritt Zerfall von gerbender Substanz in lösliche Nichtgerbstoffe ein. Deswegen ist bei Gerbstoffanalysen die Verdünnung der Lösung, eine sofortige Verarbeitung der Auszüge und die Art des Erhitzens bei der Extraktion von Wichtigkeit. (Ledermarkt, Collegium 1904, 97, 105.)  $\pi$

### Die relativen Gerbwerte von griechischer und Smyrna-Valonea und die Vergleichswerte der Kelche und Schuppen derselben.

Von J. Gordon Parker und Frank Leech.

Um die gewichtgebenden oder ledererzeugenden Eigenschaften verschiedener Proben zu vergleichen, wurden 10 g präpariertes und gereinigtes Hautpulver in einer Lösung, welche genau 5 Proz. gerbende Substanz enthielt, gegerbt, nach der Gerbung das Gesamtgewicht des getrockneten, gegerbten Hautpulvers bestimmt, ein Teil desselben durch Auswaschen vom ungebundenen Gerbstoff befreit, getrocknet und wieder gewogen. Auf diese Weise wurde chemisch gebundener und mechanisch dem Hautpulver anhängender Gerbstoff bestimmt. Um die Ausbeute an „Blume“ (Ellagsäure) zu finden, wurde je 1 l 45 Barkometergrade starker Auszüge 13 Tage stehen gelassen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen und mit dem Filtrate noch zweimal dieselbe Operation vorgenommen. Die vereinigten Niederschläge jeder Probe geben ihre Ausbeute an Blume. Der Gerbwert und die Farbe des Leders ist bei der Smyrna-Varietät erheblich besser als bei der griechischen. Die Smyrna-Sorte gibt 25 Proz. mehr Blume und durchschnittlich 10 Proz. mehr Gewicht und ist deswegen und trotz des höheren Preises für die Sohledergerberei wertvoller als die griechische Sorte. (Ledermarkt, Collegium 1904, 10.)  $\pi$

### Die relativen Gerbwerte der verschiedenen Species und Formen der Myrobalanen.

Von J. Gordon Parker und F. Austyn Blockey.

Nach analoger Methode wie Valonea (vorstehend) untersucht, gaben die als Jubblepore bezeichneten Sorten etwa 20–30 Proz. mehr Gewicht und weit mehr „Blume“ als die übrigen Arten, während Bhimley-Myrobalanen verhältnismäßig am meisten Säure entwickelten und das bestgefärbte Leder lieferten. Am billigsten stellt sich nach den letzten Preisen das Gerbstoffprozent in Jubblepore-Myrobalanen. (Ledermarkt, Collegium 1904, 101, 109, 113.)  $\pi$

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

### Über die Konstitution der Cyaninfarbstoffe.

Von A. Miethe und G. Book.

Die Verf. gingen aus von dem von Spalteholz dargestellten Körper, den man aus einem Gemisch von Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid erhält, und den Hoogewerff und van Dorp Diäthylisocyanin genannt haben. Dieser soll jetzt der Kürze wegen als „Äthylrot“ bezeichnet werden. Zu dessen Darstellung soll man nach den Angaben der genannten Forscher 2 Mol. Chinolinäthyljodid und 1 Mol. Chinaldinäthyljodid in Reaktion treten lassen; die Verf. glaubten, hieraus schließen zu können, daß der Farbstoff durch das Zusammentreten dreier Chinolinkerne entstehen müßte. Sie fanden aber aus ihren mit wechselnden Mengen Chinolinäthyljodid, Chinaldinäthyljodid und Ätzkali durchgeführten Versuchen, daß die so entstehenden Cyaninfarbstoffe nicht 3, sondern 2 Chinolinkerne enthalten; die untersuchten Verbindungen sind daher Dichinoliniummethanfarbstoffe. Für das Diäthylisocyanin (Äthylrot) neigen die Verf. mehr der von Spalteholz angegebenen Formel zu, nämlich  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$ . Entgegen allen früheren Angaben haben die Verf. aber gefunden, daß der aus 96-proz. Alkohol umkristallisierte Farbstoff kein Kristallwasser enthält. Die Schmelzpunkte der dargestellten Farbstoffe, auf deren Beschreibung hier nicht näher eingegangen werden kann, sind unscharf. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 2008.)  $\beta$

### Über die Natur der Textilfasern. Beitrag zum Studium der direkten Färbvorgänge und des Verflizens der Wolle.

Von Ed. Justin-Mueller.

Verf. gibt kurz an, was wir unter Kolloiden verstehen, und kommt zu dem Schlusse, daß die Textilfasern als Körper kolloidaler Natur aufzufassen sind, worauf er das Verhalten der als Kolloide aufgefaßten Fasern beim direkten Färben und dem Walken näheren Betrachtungen unterzieht, die in ihren Hauptpunkten folgende sind: 1. Eine Erklärung der Wirkung des Anfeuchtens vor dem Dämpfen beim Wolldruck. Die Wolle wie jeder kolloidale Körper nimmt fremde Stoffe nur dann auf, wenn er feucht ist oder sich im Gel- bzw. in einem dem Gel nahekommenden Zustande befindet. Die Wolle nimmt deshalb den Farbstoff nur dann gut auf, wenn sie feucht ist, außerdem quillt sie beim Dämpfen

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1904. 28, 165.

auf, und der Farbstoff wird durch die Feuchtigkeit und den Dampf in eine sozusagen gelöste Form übergeführt, wodurch die Absorption noch begünstigt wird. 2. Verf. erklärt die Wirkung der Säure beim Färben der Wolle in saurem Bade dadurch, daß die Säure die Wolle in einen dem Gel nahekommenden Zustand überführt, in welchem die Wolle eine viel größere Absorptionskraft für Farbstoffe besitzt. Daß die Säure beim Färben tatsächlich den dem Gel nahekommenden Zustand herbeiführt, ist leicht zu beobachten, wenn man beim Färben von Wollgarn zu lange kocht bzw. zu viel Säure zusetzt; das Garn klebt alsdann zusammen, es verfilzt sich, hat sich mithin dem Gelzustande genähert. 3. Diese Beobachtung führt den Verf. zur Erklärung des Verfilzens. Durch das alkalische oder saure Walken, bzw. durch vorherige Zubereitung gehen die Woll- und Haarfaser in den dem Gel nahekommenden Zustand über, und durch die mechanische Wirkung des Walkens werden die sich in diesem Zustande befindenden Fasern aneinander geklebt, verfilzt. 4. Das leichtere Anfärben der mercerisierten Baumwolle in dunkleren Tönen erklärt Verf. ebenfalls durch den dem Gel nahekommenden Zustand der mit konzentrierter Natronlauge behandelten Baumwolle. (Sonderabdr. aus dem Bull. Soc. ind., Rouen 1904.) c

Über Farbstoffe der Naphthylidiphenylmethan-, Dinaphthylphenylmethan- und Trinaphthylmethan-Reihen. Von E. Noeltig. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 1899.)

#### 14. Berg- und Hüttenwesen.

##### Über die Theorie des Hochofenprozesses.

Von R. Schenck.

Die Arbeit bezweckt, zu zeigen, daß die physikalische Chemie und insbesondere die Lehre von den chemischen Gleichgewichten wohl geeignet ist, Licht auch in die schwierigen Verhältnisse des Hochofenprozesses zu bringen. Sie gelangt zu dem Ergebnis, daß bei normalem Gange des Ofens in den Zonen, in denen die Einwirkung des warmen Windes auf die glühenden Kohlen erfolgt, Kohlenoxyd gebildet wird. Die dort herrschende Temperatur ist so hoch, daß Metall und Schlacken schmelzen, sie beträgt also mindestens 1100°. Dort muß also fast reines Kohlenoxyd auftreten. In den oberen Teilen erfolgt eine allmähliche Abkühlung der Gase, deren verhältnismäßige Menge an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd durch deren Gleichgewicht mit dem Kohlenstoff bedingt wird. Das Eisen nimmt an dem Gleichgewichte in den über 650° erhitzten Zonen nicht teil, es wirkt dort vielmehr als Katalysator, indem es dafür sorgt, daß sich das der herrschenden Temperatur entsprechende Kohlenstoffgleichgewicht schnell einstellt. Der dabei durch Spaltung von Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlendioxyd entstehende Kohlenstoff dient zur Kohlung des Eisens. Mit der Änderung des Druckes und der Temperatur tritt dann das totale Gleichgewicht, also auch das mit Eisen ein. Oberhalb der Zone, in der dieses stattfindet, kann eine Reduktion des Oxyduls zum Metalle nicht mehr erfolgen, doch aber können hier andere Reduktionen stattfinden, wie die der höheren Oxyde des Eisens zum Oxydul. Auch diese Prozesse hören auf, wenn die Temperatur unter die des vollständigen Gleichgewichtes dieser Stoffe mit Kohle und den Gasen herabsinkt. Dieses zuletzt erreichte Gleichgewicht aber ist maßgebend für die Zusammensetzung der Gase, welche aus der Gicht entweichen. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 397.) d

##### Pyritschmelzen.

Von Edward D. Peters.

Verf. behandelt die Frage, welche Erze für den Prozeß besonders geeignet sind. Wenn man von der Gegenwart genügenden Schwefels absieht, so kann man sagen: jede Mischung von Gold-, Silber- oder Kupfererzen, welche eine flüssige kieselsaure Schlacke geben kann. Sehr viel feines Erz wirkt nachteilig, es bildet sich armer Stein, und da die Sulfide in den Stein gehen, anstatt zu verbrennen, so wird viel Brennstoff gebraucht. Von den zur Bekämpfung dieses Übelstandes angewandten Mitteln ist das Chargieren großer Koksmengen unzureichend, man muß vielmehr die physikalische Beschaffenheit der Charge ändern, indem man die Erze mit Kalk brikettiert oder in Flammöfen einschmilzt und dann Stücke dieses Kupfersteins aufgibt. Godshall hatte angegeben, daß das gewöhnliche Schmelzen des gerösteten Erzes dem Pyritschmelzen vorzuziehen sei, wenn bei einmaligem Durchstich nicht eine genügende Konzentration zu erreichen sei, und wenn der Zinkblendegehalt der Charge zu hoch sei. Peters fügt noch hinzu: dort, wo nicht genug kieselsäurehaltiges Material vorhanden ist und man mit basischer Schlacke schmelzen muß. Mit dem Kieselsäuregehalte der Charge wächst auch die Anreicherung im Stein. Lang ist der Ansicht, daß alle Erze, der nötige Gold-, Silber- und Kupfergehalt vorausgesetzt, geeignet sind, wenn sie mit anderen Erzen oder Zuschlägen verschmolzen werden, welche Schlacke und Stein liefern und Hitze geben. Da die Kieselsäure zur Zersetzung der Eisensulfide dient, so ist die Beobachtung Langs wichtig, daß nicht die Silicate diesen Effekt hervorbringen, sondern nur freie Kieselsäure. Peters weist noch darauf hin, daß baryumhaltige Erze, die in dem Hochofen ganz

nachteilig sind, im Pyritofen sehr gut verarbeitbar sind. Nach seiner Ansicht ist der gewöhnliche Röstsammelprozeß dem Pyritschmelzen vorzuziehen, wenn schwere Pyrite und ungenügend kieselsäurehaltige Erze vorhanden sind oder zuviel Zinkblende zugegen ist. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 921.) u

#### 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

##### Das elektrische Leitvermögen der Lösungen in Brom.

Von W. A. Plotnikow.

Reines, flüssiges Brom ist ein Nichtleiter des elektrischen Stromes. Ebenso zeigten nach Versuchen von Walden Lösungen von Kaliumbromid, Tetramethylammoniumjodid und Tribromessigsäure in Brom keine elektrische Leitfähigkeit. Das gleiche konnte Verf. für die Lösungen von Aluminiumbromid, Schwefelbromid, Arsentribromid und Zinntetrabromid feststellen. Antimontribromid erwies sich als schlechter Leiter des elektrischen Stromes. Dagegen besitzen die Verbindungen  $AlBr_7CS_2$  und  $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$  eine erhebliche Leitfähigkeit. Konzentrierte Lösungen von Phosphorpentabromid leiten sogar den Strom ebenso gut wie die konzentrierten wässrigen Lösungen der typischen Salze. Die spezifische Leitfähigkeit von Antimontribromid steigt mit zunehmender Konzentration gleichmäßig an, diejenige der komplexen Verbindungen ändert sich mit der Zunahme der Konzentration jedoch nur wenig. Bei Phosphorpentabromid weist die molekulare Leitfähigkeit ein Maximum auf. In diesem Punkte entspricht die Konzentration der Lösung der Formel  $PBr_{25}$ . Bei den verdünnten Lösungen bleibt die Leitfähigkeit lange Zeit unverändert, von einer bestimmten Konzentration an wird jedoch die Leitfähigkeit veränderlich und ändert sich beim Schütteln des Widerstandsgefäßes mehrmals. Die spezifische Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen ist im Vergleiche zu der in verdünnten Lösungen abnorm groß (einige tausend Male größer). (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 220.) u

##### Beiträge zur

##### Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium.

Von Franz Fischer.

Polarisiert man eine in Schwefelsäure tauchende Kupferelektrode anodisch, so bildet sich auf der Elektrode ein Überzug von Cuprisulfat, sobald die Bildungsgeschwindigkeit des Salzes größer wird als seine Auflösungsgeschwindigkeit. Solange die Anode kalt bleibt, entsteht neben Cuprisulfat noch Sauerstoff, erwärmt sich die Elektrode, so werden wachsende Mengen Cuprosulfat erzeugt, wobei die Sauerstoffentwicklung verschwindet. Steigt die Temperatur in den Schichtporen des die Elektrode umhüllenden Salzes bis zum Siedepunkte des Elektrolyten, dann zerstäubt die Anode unter singendem Geräusch zu Wolken feinsten Kupferstaubes. Dies rührt daher, daß der Wasserdampf das an der Elektrode abgesetzte Cuprosulfat in den Elektrolyten bläst, wo das Cuprosulfat zu Kupferstaub und Cuprisulfat zerfällt. Mit der Konzentration der Schwefelsäure wächst die dem Siedepunkte des Elektrolyten gleiche Schichttemperatur. Je höher aber die Schichttemperatur ist, um so mehr Cuprosulfat wird sich im Verhältnis zum abgeschiedenen Cuprisulfat bilden. Daher steigt die Menge des Kupferstaubes mit der Konzentration der Schwefelsäure. Die Mehrabnahme der Anode zeigt, daß bis gegen 50 Proz. Kupfer als einwertiges Metall in Lösung gehen können. In neutralen Sulfatlösungen zerstäubt die Kupferanode zu orangefarbem Kupferoxydulhydrat, welches durch Hydrolyse des primär gebildeten Cuprosulfates entsteht. An gekühlten Aluminium-Rohranoden erreichen die Schichten erhebliche mechanische Festigkeit. Die anodische Polarisation des Aluminiums ist eine Sauerstoffpolarisation von derselben Größe, wie sie am Platin bekannt ist. Der hohe Spannungsverbrauch an Aluminiumanoden wird also hauptsächlich durch den Übergangswiderstand verursacht. Im Gegensatz zu den Schichten auf gekühlter Anode sind diejenigen auf ungekühlten Anoden äußerst dünn und kaum bemerkbar. Die bekannte Ventilwirkung der Aluminiumelektroden, die sie zu brauchbaren Wechselstrom-Gleichrichtern qualifiziert, besteht darin, daß der anodische Stromstoß die Haut bildet, der kathodische sie durch die darunter entstehenden Wasserstoffblasen sofort verletzt und dann kaum behindert durchgeht. Beim Kupfer wie beim Aluminium nimmt also infolge der Zunahme des Übergangswiderstandes der gebildeten Schicht bei konstanter Klemmenspannung der Spannungsabfall an der Anode erst zeitlich zu, wobei die Stromstärke sinkt. Sobald aber durch die Stromwärme die Schichttemperatur ansteigt, überholt die Auflösungsgeschwindigkeit der Schichtsubstanz wieder deren Bildungsgeschwindigkeit. Jetzt sinkt der Spannungsverbrauch, und die Stromstärke wächst. Der Schichtwiderstand nimmt bei beiden Metallen in verdünnter Schwefelsäure mit steigender Schichttemperatur beschleunigt ab, beim Kupfer doppelt so rasch wie bei Aluminium. Durch Innenkühlung der Elektroden kann man die Widerstandskraft der Umhüllungsschicht derartig steigern, daß bei Kupfer bis 45 V., bei Aluminium bis über 200 V. Spannungsabfall beobachtet wurden. Das Versagen der Ventilwirkung oberhalb einer gewissen Klemmenspannung ist demnach ein rein thermischer Effekt. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 48, 177.) u