Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 31. December 1898. **(Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 105.)** No. 38. Jahrgang XXII.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: **Dr. G. Krause** in **Cöthen.**

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 11. Juni 1870).

„Chemisches Repertorium der Chemiker-Zeitung"

Die **chemische Fachliteratur** hat gegenwärtig eine Ausdehnung erreicht, welche es dem Einzelnen unmöglich macht, durch Lesen der Originalarbeiten allen Fortschritten selbst nur eines Faches zu folgen. Ebenso wird es im Hinblick auf die täglich anwachsende Fülle der chemischen Literatur immer schwieriger, sich eine Uebersicht über das in einzelnen Zeitabschnitten Geleistete zu schaffen.

Das **„Chemische Repertorium der Chemiker-Zeitung"** beseitigt vollständig diese in Chemiker-Kreisen lange empfundenen Uebelstände. Ueber sämmtliche irgend welchen Werth besitzende, in den

Fachblättern von Deutschland, Belgien, Böhmen, Dänemark, England, Frankreich, Holland, Italien, Norwegen, Oesterreich-Ungarn, Polen, Rumänien, Russland, Schweden, Schweiz, Spanien, ferner von **Amerika und den übrigen Erdtheilen**

erscheinende Abhandlungen chemischen und verwandten Inhalts wird in dem **„Chemischen Repertorium der Chemiker-Zeitung"** referirt.

Das **„Chemische Repertorium der Chemiker-Zeitung"** legt **das Hauptgewicht** auf **schnelle** Berichterstattung, auf **Vollständigkeit** in Rücksicht auf die erschienene Literatur und auf **durchaus sachgemässe** und **kritische Bearbeitung** der Referate. Diese erfolgt ausschliesslich durch **namhafte Fachmänner,** also stets durch wirkliche Sachverständige.

Das **„Chemische Repertorium der Chemiker-Zeitung"** verfolgt und **erreicht** so voll und ganz den Zweck, den Leser über **alle irgend wie wichtigeren** Neuerungen auf dem Gebiete der rein **wissenschaftlichen, analytischen** und **technischen Chemie** zu unterrichten.

Im **„Chemischen Repertorium der Chemiker-Zeitung"** wird, was sehr **wichtig** ist, bei allen Referaten über **Fortschritte der technischen Chemie** nicht nur dem **wissenschaftlichen Charakter** des betreffenden Gegenstandes Rechnung getragen, sondern auch das **rein Technische** der **Arbeitsmethoden,** der **Apparate** etc. ausgiebig berücksichtigt.

Die **Apparate** werden, wenn irgend möglich, durch **Abbildungen** veranschaulicht und möglichst ausführlich in ihren einzelnen Theilen, sowie in ihrer Wirkungsweise beschrieben.

Das **„Chemische Repertorium der Chemiker-Zeitung"** dient somit auch den Bedürfnissen aller technischen Chemiker in hervorragendem Maasse.

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

1. Allgemeine und physikalische Chemie.	*9. Hygiene. Bakteriologie.*
2. Anorganische Chemie.	*10. Mikroskopie.*
3. Organische Chemie.	*11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.*
4. Analytische Chemie.	*12. Technologie.*
5. Nahrungsmittel-Chemie.	*13. Farben- und Färberei-Technik.*
6. Agricultur-Chemie.	*14. Berg- und Hüttenwesen.*
7. Physiologische, medicinische Chemie.	*15. Elektrochemie. Elektrotechnik.*
8. Pharmacie. Pharmakognosie.	*16. Photochemie. Photographie.*
17. Gewerbliche Mittheilungen.	

Diese Eintheilung setzt den Leser in den Stand, jederzeit das ihn Interessirende **schnell** auffinden zu können.

Das **„Chemische Repertorium der Chemiker-Zeitung"** hat einen durchaus selbstständigen Charakter. Es erscheint mit besonderer Paginirung und hat **halbjährliche Inhaltsverzeichnisse** (Autoren- und Sachregister), so dass der Leser sich ebenso **schnell** über die neueste chemische Literatur aller Culturstaaten **orientiren,** wie auch jederzeit einen **schnellen Rückblick** gewinnen kann. Es dient somit als nothwendige **Ergänzung aller Zeitschriften** und Handbücher.

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

Vom **„Chemischen Repertorium der Chemiker-Zeitung"** bilden **die einzelnen Jahrgänge** ein für den Chemiker **unentbehrliches Nachschlagebuch** über die Forschungsresultate des In- und Auslandes, das an Uebersichtlichkeit und Vollständigkeit den **weitgehendsten** Anforderungen entspricht.

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Laboratoriumsnotizen.

Von Horace Jervis.

Ein neuer Halter. Derselbe dient dazu, Flaschen, in denen sich schwere Niederschläge befinden, sicher zu befestigen. Er besteht aus zwei kleinen Holzstücken, welche an der inneren Seite bogenförmige Ausbuchtungen und parallel dazu eine Reihe schräger Bohrungen haben, durch welche ein Bindfaden gezogen ist. An diese sind an beiden Aussenseiten die Enden eines anderen Bindfadens geknüpft, mittelst dessen der Halter, der sich so dem Umfange des Kolbenhalses anschmiegt, aufgehängt wird. — Pülpefilter. Es werden die Vortheile kurz zusammengestellt, welche ein solches Filter vor den üblichen conischen besitzt. Ein Uebelstand ist nur die Unmöglichkeit, den Niederschlag vom Papier zu trennen, was aber glücklicher Weise nur selten nöthig ist. Um zu verhindern, dass der Niederschlag beim Einbringen in Porzellantiegel deren Wand berührt, wird empfohlen, in den Tiegel erst ein Stück aschefreien Filtrirpapiers zu legen. — Beschleunigte Verdampfung. Für Lösungen, deren Rückstand nachher verascht werden soll, und die Papier nicht zerstören, empfiehlt es sich, ein Stück zerknittertes aschefreies Papier so einzulegen, dass es fast ganz über der Oberfläche der Flüssigkeit bleibt. (Chem. News *1898.* 78, 257.) *sp*

Praktische Chemie.

Von George George.

Ein neuer Kolben, welcher das Einleiten von Gasen während des Erhitzens am Rückflusskühler erleichtern soll, hat ein seitlich eingeschmolzenes, bis nahe an den Boden reichendes Glasrohr. — Die Bildung von Magnesiumoxyd durch Verbrennen von Magnesium soll nicht im Tiegel, sondern in einem Glasrohre vorgenommen werden, dessen eines, ausgezogenes Ende durch Asbestwolle gegen den Durchtritt von Magnesia geschlossen, während durch ein mittelst Stopfens in dem anderen Ende befestigtes enges Rohr Luft oder Sauerstoff zugeführt und das Metall durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. (Chem. News *1898.* 78, 259.) *sp*

Laboratoriumsnotizen.

Von Wm. French.

Aequivalente der Metalle. Das Verfahren soll die Bestimmung der Aequivalente gegenüber Sauerstoff im Unterrichtscursus erleichtern. Es wird ungefähr 1 g Metall in ein Hartglasprobirrohr gebracht, dieses lose mit frisch ausgeglühtem Asbest oder Glaswolle verschlossen und gewogen. Dann wird der Stopfen entfernt, eine zur Auflösung genügende Menge Salpetersäure zugegeben, im Sandbade erhitzt und, sobald Alles trocken, das Rohr der ganzen Länge nach über freier Flamme erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wieder gewogen. (Chem. News *1898.* 78, 270.) *sp*

Ueber den Anspruch des Davyums auf Anerkennung als chemisches Element.

Von J. W. Mallet.

Versuche, durch eine besondere Verarbeitung des Platinerzes auf Grund der Angaben von Kern das Natriumdoppelchlorid des Davyums zu gewinnen, ergaben statt dessen nur eine aus Quarz, Zirkon und Osmiridium bestehende, offenbar bei der ersten Operation im Königswasser nicht gelöste und von demselben suspendirt erhaltene Masse. Aus einem gefärbten Rohsalz, erhalten durch Verdampfen einer zur Ausfällung des Platins benutzten, mit Kochsalz gesättigten Salmiak-

lösung, wurde hingegen ein Metall erhalten, welches im grossen Ganzen den Angaben Kern's entsprach. Die nähere Prüfung ergab indessen, dass dasselbe aus Iridium, Rhodium und ein wenig Eisen bestand. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 776.) *sp*

Neue Experimente über die quantitative Synthese des Wassers.

Von Edward H. Keiser.

Bei den Versuchen, welche in den letzten Jahren zur Bestimmung des Atomgewichtsverhältnisses von Wasserstoff zu Sauerstoff angestellt wurden, indem man Wasserstoff in einer Sauerstoffatmosphäre verbrennen liess, blieb zuletzt ein Rest unverbrannten Gases, der ausgepumpt und durch eudiometrische Gasanalyse untersucht werden musste. Es wurde also die Gewichtsbestimmung mit der Ungenauigkeit einer volumetrischen Gasanalyse behaftet. Die Versuche des Verf. beruhen auf der Thatsache, dass in Palladium occludirter Wasserstoff durch Ueberschuss von Sauerstoff vollständig zu Wasser verbrannt wird. Ein Glasgefäss mit zwei correspondirenden Abtheilungen, deren eine mit Phosphorpentoxyd gefüllt war, wurde mittelst einer Toepler'schen Quecksilberluftpumpe ausgepumpt und gewogen. Dann wurde Palladiumschwamm in die zweite Abtheilung gebracht, ausgepumpt, wieder gewogen. Dann wurde sorgfältigst gereinigter elektrolytischer Wasserstoff eingelassen, bis das Palladium gesättigt war, ein Theil des Gases ausgepumpt und zum dritten Male gewogen, wodurch das Gewicht des Wasserstoffs festgestellt war. Hierauf wurde Sauerstoff in so langsamem Strome zugeführt, dass die Temperatur sich nur wenig über die der Umgebung erhob, schliesslich nach beendeter Oxydation der Sauerstoffüberschuss in der Weise ausgepumpt, dass das Gas das Phosphorpentoxyd passiren, dass also das gebildete Wasser zurückbleiben musste. Die Differenz der nun vorgenommenen vierten Wägung gegen die dritte ergab die Menge des gebundenen Sauerstoffs. Nachdem durch längeres Stehen alles Wasser vom Phosphorpentoxyd aufgenommen war, wurde das Palladium entfernt, das Gefäss wieder evacuirt, gewogen, und aus der Differenz dieser und der ersten Wägung die Wassermenge gefunden. Von 6 Versuchsreihen wurden 2 verworfen, weil das Gewicht des Wassers das der Summe von Wasserstoff und Sauerstoff um einige mg überstieg, also ein Fehler durch Undichtigkeit oder unvollständige Trocknung der Gase entstanden sein musste. Die übrigen vier gaben nahe übereinstimmende Werthe, aus denen als Durchschnittszahl für das Verhältniss der Atomgewichte H : O sich 1 : 15,88 ergiebt. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 733.) *sp*

Ueber eine eigenthümliche Einwirkung von Neutralsalzen auf Metalle.

Von Axel Krefting.

Während von Kohlensäure und Luft befreite Lösungen von Dinatriumphosphat und Kochsalz für sich allein selbst bei Jahre langer Berührung keine sichtbare Veränderung des Eisens herbeiführen, bewirken beide zusammen, dass das Eisen im Verlaufe einiger Wochen mit einer grünen Schicht von phosphorsaurem Eisenoxydul bedeckt wird, welche sich an einigen Stellen der Platte zu Warzen verdickt; etwas später schiessen lange, dünne, drahtartige Auswüchse von der Platte gewöhnlich nach der Oberfläche der Lösung zu, auf welcher sie weiter wachsen. Die noch bei Weitem schneller verlaufende Einwirkung einer Lösung, welche gleichzeitig rothes Blutlaugensalz und Kochsalz enthält, eignet sich sogar zu einem Vorlesungsversuche. Während eine gut ausgekochte Kaliumferricyanidlösung für sich allein gar keine Wirkung hat, scheidet sich nach Zusatz einer gut ausgekochten Kochsalzlösung sofort Turnbull's Blau ab, und die Bildung der drahtartigen Gebilde beginnt schon nach 1—2 Std.; es lässt sich auch eine Wasserstoffentwickelung constatiren, durch welche Reduction zu Ferrocyankalium erfolgt.

Aehnliches beobachtete Verf. auch bei Zink, Aluminium, Nickel, Kupfer, Cadmium, desgleichen bei Anwendung von Lösungen kieselsaurer, bezw. arsen-, wolfram- und antimonsaurer Alkalien mit Lösungen von Nitraten, Sulfaten und Chloriden der Alkalien bezw. Erdalkalien, und er stellt für diese Erscheinungen, welche auch eine gewisse Rolle bei der Verwendung von Metallapparaten in der chemischen Industrie spielen können, folgenden Satz auf: „Wenn ein Metall in die wässerige Auflösung eines Neutralsalzes hineingebracht wird, mit deren negativer Componente das Metall eine unlösliche Verbindung eingehen kann, so wird diese gewöhnlich gebildet werden, wenn noch ein anderes Neutralsalz gleichzeitig in der Lösung sich vorfindet, auch wenn das Metall in Berührung mit jedem einzelnen der beiden Neutralsalze keine Veränderung erleidet". — Zum Schlusse zeigt Verf., wie diese Erscheinungen auf Grund der neueren physikalisch-chemischen Theorie der Lösungen ihre Erklärung finden können. (Chem. Ind. *1898.* 21, 508.) *η*

Löslichkeit einiger mit Wasser schwer mischbarer Flüssigkeiten.

Von W. Herz.

Beim Mischen von Wasser und Chloroform findet eine Volumenverminderung statt. 1000 ccm Wasser und 4,20 ccm Chloroform geben 1003,9 ccm. 100 Vol. Wasser nehmen 0,42 Vol. Chloroform auf.—Mischen von Chloroform mit Wasser ebenfalls Volumenverminderung: 1000 ccm Chloroform und 1,52 ccm Wasser = 996,2 ccm. — Mischen von Schwefelkohlenstoff mit Wasser keine Volumveränderung: 100 Vol. CS_2 nehmen 0,961 Vol. H_2O auf.—Mischen von Wasser mit Schwefelkohlenstoff giebt Ausdehnung: 1000 ccm H_2O und 1,74 ccm CS_2 = 1002,08 ccm.—Wasser und Ligroin keine Volumveränderung: 100 Vol. Wasser nehmen 0,341 Vol. Ligroin auf. Ligroin und Wasser Ausdehnung: 1000 ccm Ligroin und 3,35 ccm Wasser geben 1006,04 ccm.—Wasser und Aether geben Contraction: 1000 ccm Wasser und 81,10 ccm Aether geben 1071,45 ccm; Aether und Wasser Ausdehnung: 1000 ccm Aether und 29,30 ccm H_2O = 1032,82 ccm. 100 Vol. Aether nehmen 2,93 Vol. H_2O auf.—Wasser und Benzol keine Volumveränderung: 100 Vol. H_2O nehmen 0,082 Vol. Benzol auf; Benzol und Wasser geben Contraction: 1000 ccm Benzol und 2,11 ccm Wasser = 1001,35 ccm.—Wasser und Amylalkohol geben Contraction: 100 Vol. Wasser nehmen 3,284 Vol. Amylalkohol auf; Amylalkohol und Wasser ebenfalls Contraction: 1000 Vol. + 22,14 ccm H_2O = 1012,82 ccm.—Wasser und Anilin keine Volumveränderung: 100 Vol. H_2O auf 3,481 Vol. Anilin; Anilin und Wasser Contraction: 1000 ccm Anilin und 52,22 ccm H_2O geben 1049,55 ccm. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2669.) *s*

Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von gepulverten Körpern.

Von G. J. Bremer.

Wie die Skizze andeutet, besteht der Apparat aus dem Pyknometer *F*, welches zur Vermeidung von plötzlichem Temperaturwechsel in Wasser gestellt wird, und einem aus zwei durch Gummischlauch verbundenen Glasröhren *a b* und *c d* gebildeten Manometer, das durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit dem Pyknometer in Verbindung steht. Oberhalb des Glasrohres *a b* befindet sich ein Dreiweghahn *R*, am Rohr *a b* selbst sind auf gegenüberliegenden Seiten mit Fensterchen versehene Ringe *p* und *q* angebracht, von denen *q* verschiebbar ist. Das Glasrohr *a b* zeigt einen Durchmesser von 12 mm und eine Länge von 30 cm; Glasrohr *c d* ist 60 cm, der Gummischlauch *c s* 80 cm lang. Das Princip der Bestimmung beruht darauf, dass das Luftvolumen V im Pyknometer und den damit verbundenen Glasröhren bis *p* durch das im Rohre *a b* zwischen *p* und *q* enthaltene Luftvolumen vermehrt und die hierdurch entstehende Druckdifferenz gemessen wird. Dieselbe Operation wiederholt man, nachdem das Pyknometer mit dem Körper, dessen specifisches Gewicht ermittelt werden soll, beschickt ist. Bei der Ausführung werden die Röhren *c d*, *a b*, sowie der Gummischlauch *c s* theilweise mit Quecksilber gefüllt, und der Hahn *R* so gestellt, dass das Pyknometer und das Glasrohr *a b* mit der äusseren Luft communiciren. Rohr *c d* hebt man alsdann so hoch, dass das Quecksilberniveau im Rohre *a b* mit dem oberen Rande des Fensters von *p* zusammenfällt; jetzt wird der Hahn *R* um 180° gedreht, wobei das Pyknometer nur mit dem Rohre *a b* in Verbindung steht. Pyknometer und die Glasröhren zwischen *F* und *p* sind jetzt mit Luft unter Atmosphärendruck gefüllt. Hierauf wird Glasrohr *c d* so weit gesenkt, dass das Quecksilberniveau im Rohr *a b* mit dem oberen Rande des Fensters *q* zusammenfällt, und schliesslich die Höhendifferenz der Quecksilbersäule in den Röhren *a b* und *c d* mit dem Kathetometer gemessen. Dieser Versuch wird zunächst mit dem leeren Pyknometer und alsdann nach Beschickung mit dem zu prüfenden Körper ausgeführt. Das Volumen v zwischen den Ringen *p* und *q* ermittelt man aus dem Gewichte der Quecksilbermenge, welche der Raum fassen kann. Zweckmässig wird die Messung einige Male wiederholt, und das Mittel der Gewichte genommen. Zu diesem Zwecke ist an dem unteren Ende vom Rohre *a b* ein Glashahn *S* angebracht. Beträgt z. B. das Gewicht der betreffenden Quecksilbermenge = Q Gramme, so ist das Volumen zwischen *p* und *q* $v = \frac{Q}{D}(1 + \alpha t)$; hierbei ist D = 13,59, α = 0,00018. Es sei H der Barometerstand während des Versuches mit dem leeren Pyknometer, H′ der Barometerstand während des Versuches mit dem beschickten Pyknometer, h die Differenz der Quecksilbersäulen in den Röhren *a b* und *c d* bei dem ersten Versuche, h′ die Differenz der Quecksilbersäulen in den Röhren *a b* und *c d* bei dem zweiten Versuche und x = dem Volumen der Substanz, so ist $Vx = (V + v)(H - h)$ und $(V - v)H' = (V - x + v)(H' - h')$; $x = V - v\frac{H' - h'}{h'} = v(\frac{H}{h} - \frac{H'}{h'})$.

Ist der Barometerstand bei beiden Versuchen derselbe geblieben, d. h. ist $H' = H$, so hat man $x = v.H\frac{h' - h}{h.h'}$ und die Dichte $d = \frac{p.h.h'}{v.H.(h' - h)}$.

Für den Barometerstand H, sowie die Druckdifferenzen h und h′ kann eine Correctur für die Temperatur wegfallen, wenn diese während der Versuche constant bleibt. Der Vortheil dieser Methode vor den bekannten anderen Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes

von gepulverten Körpern beruht darin, dass die Genauigkeit eine grosse ist, dass die Methode selbst bei nur wenig Material durchführbar ist, und dass letzteres nie mit einer Flüssigkeit, wie Oele, in Berührung kommt, dass ferner die Bestimmung auch mit Körpern, die in Wasser und Alkohol löslich sind, ausgeführt werden kann. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898*. 17, 263.) *st*

Ueber die Ursache der Zurückhaltung und Entbindung von Gasen, die in Metalloxyden occludirt sind. Von Theod. William Richards. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 701.)

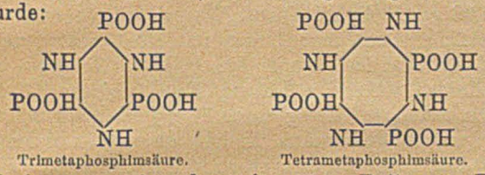
Ueber Lichtstrahlen von grosser Wellenlänge. Von F. Stähli. (Apoth.-Ztg. *1898*. 13, 854.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Metaphosphimsäuren (III).

Von H. N. Stokes.

Wie früher gezeigt wurde, gehen die Phosphonitrilchloride $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_8$ bei der Verseifung in Tri- und Tetrametaphosphimsäuren $P_3N_3O_6H_6$ und $P_4N_4O_8H_8$ über, denen ringförmige Constitution zugeschrieben wurde:



Trimetaphosphimsäure. Tetrametaphosphimsäure.

Es hatte sich ferner gezeigt, dass eine ganze Reihe von Phosphonitrilchloriden erhalten werden kann, von denen bisher diejenigen mit bis zu 7 Atomen Phosphor isolirt wurden, während die höheren Glieder untrennbare Gemische darstellen. Jede dieser Verbindungen liefert bei der Verseifung eine Säure mit derselben Anzahl von Stickstoff- und Sauerstoffatomen. Die ersten vier existiren in zwei Formen, in der Lactamform $(PNO_2H_2)_n$, Metaphosphimsäuren von ringförmiger Constitution, nur in neutraler oder saurer Lösung entstehend, und in der Form offener Ketten $(PNO_2H_2)_n + H_2O$, die sich unter dem Einflusse von Alkalien bildet. Sobald $n = 7$ ist, wahrscheinlich auch, wenn $n > 7$, ist nur noch die zweite Form existenzfähig. Diese Verhältnisse werden durch stereochemische Erörterungen im Sinne der Anschauungen von Wislicenus und der Baeyer'schen Spannungstheorie erklärt. Es wurde ferner versucht, durch Einwirkung von gasförmigem oder starkem wässerigen Ammoniak auf die erwähnten Chlorverbindungen zu Amiden der Metaphosphimsäuren zu gelangen. Die erhaltenen Verbindungen entsprachen aber in Zusammensetzung und Eigenschaften nicht ganz den Erwartungen. (Amer. Chem. Journ. *1898*. 20, 740.) *sp*

Ruthenium tetroxyd. Eine Explosion.

Von Jas. Lewis Howe.

Bei der Darstellung von Ruthenium tetroxyd durch Einleiten von Chlor in das geschmolzene Gemenge von Aetzkali und Salpeter wurde das Product nicht, wie allgemein üblich, in alkoholische Kalilauge geleitet, sondern, um es für sich zu isoliren, erst in eine leere kleine Flasche, und erst aus dieser gelangte überschüssiges Tetroxyd und Chlor in ein zweites Gefäss mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, ungefähr 10 Proc. Alkohol enthaltend. Nachdem etwa 5 g Tetroxyd gesammelt waren, verstopfte sich das Chloreinleitungsrohr, wodurch die Kalilauge in das Gefäss mit trockenem Tetroxyd zurückstieg. Die Folge war eine äusserst heftige Explosion. Als Ursache ist die äusserst schnelle Reduction des Tetroxyds und die dadurch erzeugte Wärme zu betrachten. Ein Tropfen Ruthenium tetroxyd, in Berührung mit Gummi, Holz oder vielen anderen organischen Substanzen gebracht, explodirt augenblicklich. Wird etwas Schwefel in flüssiges Tetroxyd gebracht, so bedeckt es sich allmälich mit einem schwarzen Niederschlage, und nach wenigen Augenblicken findet Explosion statt, es scheint also unter diesen Bedingungen auch Schwefel reducirend zu wirken. Der dichte, schwarze Rauch, der sich bei der Explosion des RuO_4 entwickelt, ist leicht löslich in Salzsäure, daher wahrscheinlich Ru_2O_3. (Chem. News *1898*. 78, 269.) *sp*

Die Darstellung von Zirkoniumnitriden.

Von J. Merritt Matthews.

Wird die durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung von Zirkoniumtetrachlorid erhältliche Verbindung $ZrCl_4 . 8NH_3$ im Stickstoffstrome bei völligem Ausschluss von Luft zur Rothgluth erhitzt, so hinterbleibt ein leichtes, perlgraues Pulver, welches annähernd der Formel Zr_3N_8 entsprechend zusammengesetzt ist. Erhitzt man Zirkoniumtetrachlorid in einem Strome von trockenem Ammoniakgas zur Rothgluth, so entsteht zunächst die Verbindung $ZrCl_4 . 4NH_3$, welche bei stärkerer Erwärmung ein etwas dunkler graues, amorphes Nitrid der Zusammensetzung Zr_2N_3 hinterlässt. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome gehen beide Nitride unter Entwicklung von Ammoniak in metallisches Zirkonium über. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 843.) *sp*

Derivate der Tetrachloride von Zirkonium, Thorium und Blei.

Von J. Merritt Matthews.

Nitrile, Nitrosylchlorid, Schwefelmonochlorid, Phosphorchloride, Dicyan, Chlorcyan verbinden sich nicht mit den genannten Chloriden. Dagegen geben Ammoniak, sowie fette und aromatische Amine Verbindungen ähnlich wie mit den Tetrachloriden von Silicium, Titan und Zinn. Im Bleitetrachlorid sind zwei Atome Chlor ausserordentlich labil; durch die Verbindung mit den Aminen werden sie stabiler, doch zeigen sie auch hier noch die Tendenz, Zersetzungen herbeizuführen. Die im Einzelnen beschriebenen Verbindungen sind im Allgemeinen luftbeständig, ohne Neigung zur Krystallisation. Beim Erhitzen spalten sie sich in Chlorhydrate der Amine und Dioxyde; nur die Bleiverbindungen hinterlassen Dichlorid. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 815.) *sp*

Derivate der Tetrabromide von Zirkonium und Thorium. Von J. Merritt Matthews. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 839.)

Kaliumferro- und -ferricyanid als Reagentien. Von Robert Meldrum. (Chem. News *1898*. 78, 269.)

3. Organische Chemie.

Notiz über die Formhydroxamsäure.

Von J. U. Nef.

Im Hinblick auf die Mittheilung von Schroeter[1]) bemerkt Verf., dass L. W. Jones in seinem Laboratorium die Formhydroxamsäure schon vor einiger Zeit rein dargestellt und darüber vor 8 Monaten im Amer. Chem. Journ. berichtet hat. Diese Arbeit bringt auch die experimentellen Grundlagen für die Angabe, dass die Formhydroximsäure $HO.N{:}C{<}^{OH}_{H}$ (nicht die Formhydroxamsäure $^{HO.NH}_{H}{>}C{:}O$) spontan in Kohlensäure zerfällt. Verf. glaubt sich daher zur Bitte berechtigt, ihm dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu belassen. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2720.) *s*

Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat.

Von K. A. Hofmann.

Aus heisser Mercurinitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert war, erhielt Verf. durch Einleiten von Acetylen eine Verbindung der Formel $C_2Hg_3NO_6H$. Verf. betrachtet sie als einen dreifach substituirten Aldehyd, dem wahrscheinlich die Constitutionsformel $^{NO_3.Hg}_{OHg_2}{>}C.C{<}^{H}_{O}$ zukommt, die er demnächst näher begründen will. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2783.) *s*

Ueber das Propylnitramin und seine Derivate.

Von H. Umbgrove und A. Franchimont.

Zur Darstellung des bereits bekannten Propylnitramins ging Verf. von dem Dipropyloxamid aus, welches durch absolute Salpetersäure ohne allzugrosse Wärmeentbindung in das Dipropyldinitrooxamid $\begin{matrix} CON.NO_2.C_3H_7 \\ | \\ CON.NO_2.C_3H_7 \end{matrix}$, einen in Aether leicht löslichen, in Wasser unlöslichen Körper übergeführt wird. Ammoniak zerlegt die Nitroverbindung in Oxamid, ausserdem bildet sich die Ammoniakverbindung des Propylnitramins, aus welcher letzteres mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Die Eigenschaften des so gewonnenen Propylnitramins unterscheiden sich kaum von dem von Thomas dargestellten Körper. Wird das Silbersalz des Propylnitramins mit Aethyljodid und Aether zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich bei 50° behandelt, hierauf das Jodsilber abfiltrirt und der vom Aether befreite Rückstand im Vacuum in eine gekühlte Vorlage destillirt, so geht zunächst Wasser, welches erstarrt, und eine braun gefärbte Flüssigkeit über, welche unter Entbindung eines Gases farblos wird. Bei wiederholtem Fractioniren bei 60—61° unter 18 mm Druck erhielt man das Iso-Aethylpropylnitramin $C_3H_7N_2O_2C_2H_5$ als eine farblose Flüssigkeit, welche bei weiterer Destillation nicht mehr zersetzt wurde, und die eine Lösung von essigsaurem α-Naphthylamin selbst nach Zusatz von Zink nicht färbte. Beim Erhitzen des ersten Destillates auf 60 bis 70° entweicht Stickstoff, und es bilden sich Propionaldehyd, welcher durch die Bildung von Skatol nachgewiesen wurde, und wahrscheinlich auch Acetaldehyd. Das Iso-Aethylpropylnitramin liefert beim Erhitzen mit Alkali Stickstoff und eine ölige Schicht — Condensationsproducte des Propionaldehydes. Ausser dem beschriebenen Körper entsteht bei der Wechselwirkung von Propylnitraminsilber und Aethyljodid eine geringe Menge Aethylpropylnitramin; in grösserer Menge erhält man dieses Nitramin durch längeres Erhitzen von Propyljodid mit Aethylnitraminkalium bei Gegenwart von Methylalkohol. Aethylpropylnitramin bildet eine farblose Flüssigkeit, die unter 22 mm Druck bei 108° siedet. In conc. Schwefelsäure ist der Körper etwas löslich; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entweichen rothe Dämpfe, und beim Erhitzen der Flüssigkeit und darauf folgenden Neutralisiren wirkt diese stark reducirend auf Fehling'sche Lösung. Aetzalkalien zersetzen das Aethylpropylnitramin in Propylamin, salpetrige Säure und wahrscheinlich Acetaldehyd, welcher durch das Alkali verharzt wurde. Es bleibt somit, wie schon van Erp beobachtet hat, das Alkyl mit grösserem Kohlenstoffgehalte auch in den Zersetzungsproducten an Stickstoff gebunden. Eine Fraction des rohen Aethylpropylnitramins,

[1]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. 22, 286.

welche schon bei 65° unter 20 mm Druck destillirt, reagirt heftig mit conc. Schwefelsäure und ist eines der Isomeren des Aethylpropylnitramins. Durch Wechselwirkung von Aethylnitraminsilber und Propyljodid erhält man das Iso-Propyläthylnitramin. Bei der Reinigung des Rohproductes durch Destillation im Vacuum geht bei gewöhnlicher Temperatur und unter 30 mm Druck neben Wasser eine leicht bewegliche Flüssigkeit von dem Geruche des Propionaldehydes in die gekühlte Vorlage über, das Iso-Propyläthylnitramin $C_3H_5N_2O_2C_3H_7$. Man erhält es bei 65° und 20 mm Druck als rothe Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit farblos wird. Alkali zersetzt das Nitramin beim Erhitzen in Stickstoff und Acetaldehyd, welch letzterer verharzt wird. Zum Vergleiche hat Verf. auch das Iso-Propylmethylnitramin aus Methylnitraminsilber und Propyljodid bei Gegenwart von Aether dargestellt. Das wiederholt fractionirte Iso-Propylmethylnitramin $CH_3N_2O_2C_3H_7$ wurde schliesslich durch Destillation bei 51° C. unter 18 mm Druck gereinigt und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche beim Destilliren nicht mehr gefärbt wird, und selbst beim Erhitzen auf 100° kein Gas entbindet, jedoch die Lösung von essigsaurem α-Naphthylamin stark färbt. Die Zersetzung des Iso-Propylmethylnitramins beim Erhitzen mit Alkali verläuft nach der allgemeinen Regel, d. h. es entsteht Stickstoff und wahrscheinlich Formaldehyd, keineswegs jedoch Propionaldehyd.

Verf. hält es für wahrscheinlich, dass ausser den bekannten, beschriebenen Isomeren der neutralen Nitramine, welche aus den Silberverbindungen gewonnen werden, sich bei dieser Reaction noch andere Isomere bilden. Denn unerklärt ist bis jetzt der Unterschied, dass alle auf oben erwähnte Weise gewonnenen Rohproducte der Nitramine eine Färbung mit essigsaurem α-Naphthylamin zeigen, während die Reaction bei den genügend gereinigten Körpern bisweilen fehlt, d. h. wenn man dieselben so lange destillirt, dass keine Zersetzung durch diese Operation mehr eintritt. Bei diesen Isomeren, welche keine Reaction mit α-Naphthylamin geben, tritt selbst auf Zusatz von Zink keine Färbung ein, während die übrigen neutralen und sauren Nitramine mit α-Naphthylamin stets auf Zusatz von Zink reagiren. Nach der Verf. Ansicht zersetzen sich die vermutheten isomeren Nitramine bisweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur in Stickstoff, Wasser und Aldehyd. Auch die Schwärzung der bei der Gewinnung des Iso-Propylmethylnitramins nachträglich hinzugesetzten Silberverbindung ist vielleicht durch die Zersetzung eines solchen isomeren Nitramins zu erklären. Die Verf. hoffen, die neuen Körper durch Anwendung eines Destillirapparates, mit welchem bei gewöhnlicher Temperatur und im vollständigen Vacuum gearbeitet werden kann, isoliren zu können. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898.* 17, 270.) *st*

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf aliphatische Nitramine und ihre Isomere.

Von A. Franchimont und H. Umbgrove.

Aus den Untersuchungen der Verf., welche die Einwirkung von Schwefelsäure auf die verschiedenen Nitramine studirten, ist Folgendes hervorzuheben: Die Metallderivate der sauren aliphatischen Nitramine verhalten sich 40-proc. Schwefelsäure gegenüber genau wie die freien Nitramine; Unterschiede der Kalium-, Silber- und Quecksilbersalze konnten nicht beobachtet werden. Neutrale Nitramine, in denen das Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt ist, das ohne Zweifel auch an den Stickstoff gebunden ist, werden von der 40-proc. Schwefelsäure nicht angegriffen. Daraus schliesst Verf., dass bei Nitraminsalzen durch die Schwefelsäure das saure Nitramin frei wird, und dass das ersetzbare Wasserstoffatom dieser Nitramine eine Rolle bei der Reaction spielt. Die Isomeren der neutralen Nitramine reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 40-proc. Schwefelsäure und zwar viel leichter als die sauren Nitramine. Erstere müssen daher eine andere Structur als die sauren Nitramine haben. Für diese leitet Verf. die provisorische Formel von ihrer Bildungsweise ab, d. h. dass das ersetzbare Wasserstoffatom und ebenso das Metallatom, sowie das Alkyl in den Salzen bezw. in den neutralen Nitraminen an Stickstoff gebunden ist, z. B. $C_nH_{2n+1}\underset{H\diagup\diagdown O\diagup}{\overset{\diagup O\diagdown}{N-N}}$.

Für die isomeren Nitramine kann man entweder die diazokörperähnliche Formel $C_nH_{2n+1}N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N}{-}OC_nH_{2n+1}$ oder die von Brühl aufgestellte Formel $C_nH_{2n+1}\underset{\diagdown O\diagup}{N-N}-OC_nH_{2n+1}$ wählen. Die langsame Einwirkung der 40-proc. Schwefelsäure auf die sauren Nitramine bei gewöhnlicher Temperatur kann man sich in der Weise erklären, dass sich das Wasserstoffatom unter dem Einflusse der Säure von dem Stickstoff entfernt und sich dem Sauerstoff nähert, wobei Körper von derselben Structur wie die neutralen Nitramine entstehen, $C_nH_{2n+1}N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N}{-}OH$, welche sich jedoch wie die Diazokörper sofort zersetzen. Die leichte Zersetzbarkeit könnte auch durch die Formel $C_nH_{2n+1}\underset{\diagdown O\diagup}{N-N}-OH$ ausgedrückt werden. Als Zersetzungsproducte der isomeren Nitramine bei der Einwirkung von 40-proc. Schwefelsäure entstehen neben Stickoxydul zwei Alkohole, von denen derjenige, welcher sich von dem an den Stickstoff gebundenen Alkyl ableitet, zugleich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff liefern kann, d. h. wenn das Alkyl keine Methylgruppe ist. Analog verhält es sich bei den sauren Nitraminen, von denen alle mit Ausnahme des Methylnitramins neben dem Alkohol einen Kohlenwasserstoff als Zersetzungsproducte lieferten. Diese Art der Spaltung ist bei den Stickstoffverbindungen nicht neu, man findet sie z. B. bei der Zersetzung der Tetraalkylammoniumhydrate. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898.* 17, 287.) *st*

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Dibromacroleïn.

Von C. Lobry de Bruyn.

Wird Dibromacroleïn mit einer conc. Natriumacetatlösung erhitzt, so bildet sich nach Piloty unter Abspaltung von Bromwasserstoff das Monobromacroleïn $CH_2:CBr.CHO$. In ganz anderer Richtung verläuft die Reaction bei der Einwirkung von Wasser. Wird Dibromacroleïn mit viel Wasser unter Umschütteln am Rückflusskühler erhitzt (Verf. wendet auf 0,68 g Aldehyd 200 ccm Wasser an), so entsteht zwar auch Bromwasserstoff; entfernt man diesen mit Bleicarbonat und Silberoxyd und dampft das Filtrat im Vacuum ein, so hinterbleibt ein beinahe farbloser Syrup, dessen wässerige Lösung Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirt. Essigsaures Phenylhydrazin scheidet aus der Lösung des Syrupes gelbbraune Nadeln ab, deren Schmelzpunkt annähernd mit dem des Glycerosazons übereinstimmt. Es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass das Dibromacroleïn durch Wasser in den Glycerinaldehyd übergeführt wird: $CH_2Br.CHBr.CHO + 2H_2O = CH_2OH.CHOH.CHO + 2HBr$. Nach der titrimetrischen Bestimmung des Bromwasserstoffs wurden 97 Proc. des angewandten Dibromacroleïns nach obiger Gleichung umgesetzt. Bemerkenswerth ist, dass der erhaltene Syrup schon nach mehreren Tagen seine vollständige Löslichkeit in Wasser in Folge theilweiser Polymerisation einbüsst. Erhitzt man den unlöslichen Theil mit Wasser und einigen Tropfen Säure, so zeigt die erhaltene Lösung wieder reducirende Wirkung gegen Fehling'sche Lösung. Die Umsetzung des Dibromacroleïns mit Wasser erfolgt, wenn auch in schwächerem Maasse schon bei gewöhnlicher Temperatur. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1898.* 17, 259.) *st*

Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine.

Von H. v. Pechmann.

Die Darstellung von Diazomethan aus Nitrosomethylurethan und alkoholischem Kali liefert nur 50 Proc. der theoretischen Ausbeute. Es verlaufen also Nebenreactionen, zu deren Studium Verf. einige kohlenstoffreichere Nitrosoacylamine darstellte und daraufhin untersuchte. Mit wachsendem Moleculargewicht nimmt die Ausbeute an Diazoverbindung ab. So lieferte Nitrosoäthylurethan nur 20 Proc. Diazoäthan, während Phenyldiazomethan auf diesem Wege überhaupt nicht zu erhalten war. Bezüglich der Einwirkung von Alkali auf Nitrosomethylurethan ergab sich, dass letzteres auf dreierlei Weise verändert bezw. verseift werden kann. Hauptreaction: 1. Abspaltung des Carbäthoxyls unter Bildung von Aethylcarbonat und Nitrosomethylamin bezw. Diazomethan:

$$N(CH_3)<^{COOC_2H_5}_{NO} + H_2O = COOC_2H_5.OH + N(CH_3)<^{H}_{NO} \text{ etc.}$$

Nebenreactionen: 2. Abspaltung der Stickoxydgruppe unter Bildung von salpetriger Säure und Urethan: $N(CH_3)<^{COOC_2H_5}_{NO} + H_2O = NO_2H + N(CH_3)<^{COOC_2H_5}_{H}$. 3. Abspaltung beider Acyle unter Bildung von primärem Carbonat, salpetriger Säure und Methylamin: $N(CH_3)<^{COOC_2H_5}_{NO} + 2H_2O = COOC_2H_5.OH + NO_2H + NH_2.CH_3$.

Im Sinne der Hauptreaction verläuft die Zersetzung auch, wenn man an Stelle von Alkali gewisse Aminbasen, am zweckmässigsten Benzylamin, einwirken lässt. Zu obigen Spaltungsreactionen können auch noch secundäre Reactionen treten, z. B. der Zerfall von Diazomethan in Stickstoff und Aethylen: $2CH_2N_2 = CH_2:CH_2 + 2N_2$. Eine ähnliche Spaltung beobachtete Verf. beim Nitrosobenzylurethan, welches beim Erwärmen mit alkoholischem Kali jedenfalls zunächst in Phenyldiazomethan übergeht, das aber im Augenblick seiner Entstehung weiter verändert wird und unter anderen Producten Stilben liefert. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2640.) *s*

Condensationen zwischen Malonester und Aldehyden unter dem Einflusse von Ammoniak und organischen Aminen.

Von E. Knoevenagel.

Verf. berichtet über eine Reihe von Condensationen. Unter Verzicht auf die Einzelheiten sei bemerkt, dass die Condensation fetter Aldehyde mit Malonsäureester unter dem Einflusse von Aminen vorwiegend im Verhältnisse von 1:2 Mol. erfolgt. Dagegen geht die Reaction zwischen aromatischen Aldehyden und Malonester zwischen gleichen Molecülen vor sich. So wurde z. B. Benzylidenmalonester aus Malonester und Benzaldehyd durch Condensation mittelst Piperidin erhalten, Cuminylidenmalonester auf dieselbe Weise aus Cuminol und Malonester etc. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2585.) *s*

Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton.

Von W. Traube.

Beim Einleiten von Cyangas in kalt gehaltene alkoholische Lösungen von Acetessigester bezw. Acetylaceton scheiden sich bei Gegenwart einer nur geringen Menge Natriumäthylat Verbindungen aus je 1 Mol. Acetessigester und Cyan, bezw. Acetylaceton und Cyan krystallinisch aus. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O_3$ bezw. $C_7H_8N_2O_2$. Diese Verbindungen haben saure Eigenschaften, lösen sich schon in der Kälte leicht in wässerigen Alkalien und können daraus sogleich durch Mineralsäuren wieder abgeschieden werden. Lässt man sie längere Zeit in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit, so spalten sie Blausäure ab, und es bilden sich nach den Gleichungen:

$$C_8H_{10}N_2O_3 = HCN + CH_3.CO.C(CN)H.COO.C_2H_5 \text{ und}$$
$$C_7H_8N_2O_2 = HCN + (CH_3CO)_2C(CN)H$$

der bereits bekannte Cyanacetessigester und das bis dahin noch unbekannte Cyanacetylaceton. Letzteres ist ein niedrig schmelzender, flüchtiger Körper von stark sauren Eigenschaften, der aus Carbonaten Kohlensäure austreibt. Neben diesen Körpern entstehen noch solche, die auf 1 Mol. Cyan 2 Mol. des anderen Körpers enthalten. Sie sind leicht löslich und bleiben in dem Alkohol zurück. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2938.) *s*

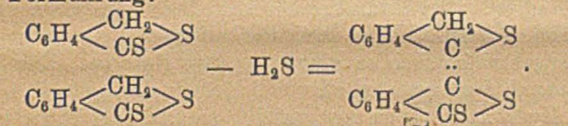
Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf *o*-Cyanbenzylchlorid.

Von S. Gabriel und E. Leupold.

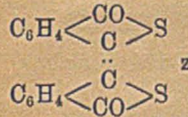
Gabriel[2]) erhielt vor einigen Jahren durch Einwirkung von Vitriolöl auf *o*-Cyanbenzylrhodanid die Verbindung C_8H_7NS. Diese kann auch erhalten werden, wenn man *o*-Cyanbenzylchlorid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat zusammen bringt: $CN.C_6H_4.CH_2Cl + KSH = KCl + C_8H_7NS$. Wirkt Kaliumsulfhydrat länger ein, so entsteht eine tiefbraun gefärbte Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ aus der ersteren (Cyanbenzylmercaptan):

$$2\,CN.C_6H_4.CH_2.SH + H_2S = 2\,NH_3 + C_{16}H_{10}N_3.$$

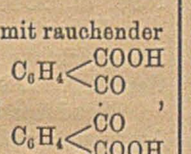
Es durfte zwischen beiden Verbindungen bei kürzerer Einwirkung von überschüssigem Kaliumsulfhydrat ein Zwischenproduct erwartet werden, welches die Verf. jetzt auch erhalten haben, $C_8H_6S_2$, welches sie als Dithiophthalid $C_6H_4<^{CH_2}_{CS}>S$ auffassen. Es krystallisirt in farblosen oder schwach röthlichen Blättchen vom Schmp. 68°. Lässt man seine Lösung in alkoholischem Kaliumsulfhydrat über Nacht stehen, so geht es in den Körper $C_{16}H_{10}S_3$ über: $2\,C_8H_6S_2 = H_2S + C_{16}H_{10}S_3$. Dieser Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff aus 2 Mol. Dithiophthalid entspricht der Formulirung:



Diese Constitutionsformel des Körpers $C_{16}H_{10}S_3$ stimmt damit überein, dass derselbe bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Schwefelsäure eine in orangegelben Nadeln sublimirende Verbindung $C_{16}H_{10}S_3 + 6\,O = SO_3 + H_2O + C_{16}H_8S_2O_2$ liefert. Diesem Dithiodiphthalyl kommt dann die von obiger Constitutionsformel aus leicht verständliche Structur



zu. Durch Oxydation des Dithiodiphthalyls mit rauchender Salpetersäure gelangten die Verf. zur Diphthalylsäure:



deren Bildung sich gleichfalls leicht ergiebt. (D. ch. Ges. Ber. *1898.* 31, 2646.) *s*

Ueber das Verhalten von substituirten Aminonitrilen gegen aromatische Aldehyde bei Gegenwart von Alkali.

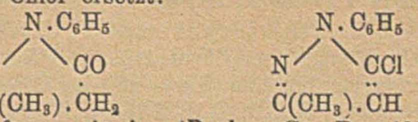
Von W. v. Miller und J. Plöchl.

Bei der Einwirkung von aromatischen Anilverbindungen auf Cyankalium erfolgt nicht, wie man bei der Aehnlichkeit der Anilverbindungen mit den Aldehyden erwarten möchte, eine Benzoinreaction, sondern es entstehen unter vorhergehender Aufspaltung der Reagentien substituirte Säureamide. Benzylidenanilin und Cyankalium wirken z. B. auf einander, wie ein Gemisch von Benzylidenanilin, Bittermandelöl und Blausäure, und zwar so, dass zunächst Phenylacetonitril entsteht, welches dann in alkalischer Lösung die Bestandtheile des Bittermandelöls in der Weise aufnimmt, dass sich das Benzylidenphenylacetamid bildet. Die substituirten Aminonitrile nehmen demnach die Bestandtheile des Aldehyds in demselben Sinne auf, wie die des Wassers. In dem einen Falle entstehen Säureamide, im anderen Falle die Alkylidenderivate derselben. Dass diese neue Darstellungsweise substituirter Säureamide eine allgemein gültige ist, beweisen die Verf. durch eine ganze Reihe entsprechender Arbeiten. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2699.) *s*

Einfache Ueberführung der Pyrazolone in Pyrazole.

Von A. Michaelis und H. Böhmer.

Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid wird aus dem Phenylmethylpyrazolon glatt 1 Atom O und 1 Atom H abgespalten und der Sauerstoff durch 1 Atom Chlor ersetzt:



Die Reaction verläuft quantitativ. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2907.) *s*

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenole.

Von L. Hoffmann.

Hydrazinhydrat setzt sich, im geschlossenen Rohre damit auf 160° 6 Stunden lang erhitzt, mit Naphtholen zu Naphthylhydrazinen um. Es wurde so reines α- und β-Naphthylhydrazin dargestellt. Auch die Umsetzung des Phenols und die Bildung von Phenylhydrazin wurde erreicht, aber erst bei 220°. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2909.) *s*

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf wässerige Phenollösung.

Von B. Grützner.

Erhitzt man eine 5-proc. wässerige Phenollösung, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilberchlorid gesättigt wurde, bis zum Sieden, so scheiden sich nach dem Erkalten glitzernde Kryställchen ab, deren Menge sich durch wiederholtes Erhitzen der abfiltrirten Flüssigkeit vermehren lässt. Es entsteht hierbei Oxyphenylquecksilberchlorid $C_6H_4<^{OH}_{HgCl}$ nach der Gleichung: $C_6H_5OH + HgCl_2 = C_6H_4.OH.HgCl + HCl$. Einfaches Erhitzen genügt also, um den Austausch von Wasserstoff gegen die HgCl-Gruppe zu bewirken. (Arch. Pharm. *1898.* 236, 622.) *s*

Notiz über die Condensation von Mandelsäurenitril mit Phenolen.

Von A. Bistrzycki und H. Simonis.

Da das Mandelsäurenitril durch Mineralsäuren leicht zu Mandelsäure verseift werden kann, und da letztere leicht mittelst 73-proc. Schwefelsäure mit Phenolen condensirbar ist, wurde zu diesem Zwecke das käufliche Mandelsäurenitril direct verwendet. Der erwartete Erfolg ist in der That eingetreten. Ist das Nitril rein, so verläuft die Reaction schon beim Erwärmen im Wasserbade, so besonders beim *p*-Kresol und β-Naphthol. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2812.) *s*

Primäre Chlorstibine der aromatischen Reihe.

Von J. Hasenbäumer.

Während bis jetzt nur tertiäre und wenige secundäre Stibine der aromatischen Reihe bekannt waren, gelangte Verf. zu primären, zum Monophenylchlorstibin $C_6H_5.SbCl_2$ durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin im geschlossenen Rohre bei 240° im Sinne der Gleichung: $(C_6H_5)_3Sb + 2\,SbCl_3 = 3\,C_6H_5.SbCl_2$. Das Monophenylchlorstibin bildet farblose, bei 58° schmelzende Krystalle. Durch Alkali wird es in Monophenylstibinoxyd $C_6H_5.SbO$ übergeführt. Letzteres schmilzt bei 150°, besitzt einen unangenehmen Geruch und wird durch Salzsäure in das Chlorid zurück verwandelt. Monophenylstibinsulfid $C_6H_5.SbS$, erhalten durch Auflösen des Oxyds oder Chlorids in Ammoniak, Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Ansäuern mit Salzsäure. Das ausgeschiedene Sulfid wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Monophenyltetrachlorstibin $C_6H_5.SbCl_4$, erhalten durch Sättigen einer ätherischen Lösung des Chlorids mit Chlor, hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als hygroskopische Krystallmasse. Es wird durch Wasser in Monophenylstibinsäure $C_6H_5.SbO(OH)_2$ übergeführt, eine weisse, sehr voluminöse Masse, die beim Trocknen in ein feines, weisses, anscheinend amorphes Pulver übergeht, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Das Natrium- und Kaliumsalz sind krystallinisch, in Wasser leicht löslich. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2910.) *s*

Die Aether des Toluchinonoxims und ihre Beziehung zur Raumisomerie des Stickstoffs.

Von John L. Bridge und Wm. Conger Morgan.

Bridge[3]) hatte festgestellt, dass der Benzoylester des Chinonoximdichlorids beim Kochen mit Alkohol zwei Monochlorchinonoxime lieferte, welche er als Isomere in dem Sinne betrachtete, dass Cl in *o*- bezw. *m*-Stellung zur N.OR-Gruppe stände. Dieselben Isomeren wurden erhalten durch Behandlung von Monochlorchinon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Benzoylirung des Productes. Nach den Untersuchungen Kehrmann's[4]) sollte aber hierbei nur die *m*-Verbindung entstehen, und sind die beiden Verbindungen als raumisomer zu betrachten. Die Frage könnte definitiv entschieden werden, wenn es gelänge, *o*- und *m*-Chlorphenol in die entsprechenden Chlorchinonoxime zu verwandeln. Da dies nicht gelang, hingegen die *o*- und *m*-Kresole durch die Einwirkung von salpetriger Säure leicht in die entsprechend constituirten *o*- und *m*-Toluchinonoxime übergehen, wurden diese der Esterificirung unterworfen und in der That zwei isomere Benzoylester der *m*-Verbindung erhalten, während der Benzoylester der *o*-Verbindung allem Anscheine nach einheitlich ist. Da dieser sehr charakteristisch ist, konnte auch leicht in Bestätigung der Kehrmann'schen Regel nachgewiesen werden, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Toluchinon keine Spur des *o*-Toluchinonoxims entsteht. (Amer. Chem. Journ. *1898.* 20, 761.) *sp*

[2]) D. chem. Ges. Ber. *1890.* 23, 2478.

[3]) Lieb. Ann. Chem. *1894.* 277, 79.

[4]) D. chem. Ges. Ber. *1888,* 21, 3315.

Die Peracetylirung des Phenacetins.

Von A. Bistrzycki und F. Ulffers.

Durch Behandlung von Phenacetin mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gelangten die Verf. zu der Diacetverbindung, dem *p*-Diacetphenetidin $C_2H_5O.C_6H_4.N(COCH_3)_2$. Es krystallisirt aus Ligroin in concentrisch gruppirten, flachen, glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 53,5—54°. Die physiologische Prüfung ergab bei Thierversuchen, dass es bereits in kleineren Dosen ähnliche Erscheinungen hervorrief, wie Phenacetin. Die klinische Prüfung ergab, dass bei gleichen Affectionen die Wirkung des Diacetphenetidids keine wesentlich andere war als die des Phenacetins. In mehreren Fällen war die Dauer der Wirkung eine geringere. Es ist gegen Luftfeuchtigkeit empfindlich — Abspaltung von Essigsäure —, weshalb das weitere klinische Studium aufgegeben wurde. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2788.) *s*

Wirkung der Aepfelsäure auf Paramidophenetol.

Von G. Campanaro.

Die Studie betrifft die Wirkung einer zweibasischen Oxysäure auf Paraphenetidin. Durch Erwärmen äquimolecularer Mengen Aepfelsäure und Phenetidin auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer gleichförmigen Flüssigkeit entsteht nach dem Erkalten eine violette krystallinische Masse, aus der durch Umkrystallisation aus warmem Wasser saures Phenetidinmalat $\begin{array}{l} CH_2—COOH—NH_2—C_6H_4—O.C_2H_5 \\ \| \\ CHOH—COOH \end{array}$ in weissen, bei 150° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Durch Erwärmen derselben im Schwefelsäurebade auf 180° verwandeln sie sich unter Wasserabgabe theilweise in *p*-Aethoxyphenylmalaminsäure $\begin{array}{l} CH_2—CO—NHC_6H_4—OC_2H_5 \\ | \\ CHOH—COOH \end{array}$, welche durch Natriumcarbonatlösung gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure niedergeschlagen wird, theilweise in *p*-Aethoxyphenylfumaramid $\begin{array}{l} CH—CONH—C_6H_4—OC_2H_5 \\ \| \\ CH—CONHC_6H_4—OC_2H_5 \end{array}$, welches bei der Behandlung mit der alkalischen Lösung als Rückstand bleibt, sich aber in Alkohol löst und durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt wird. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen sind 166 bezw. 214°. Letztere fixirt leicht 2 Atome Brom und verwandelt sich in *p*-Aethoxyphenyldibromsuccinamid, Schmp. 199°. (Gazz. chim. ital. *1898*. **28**, 2. Vol., 192.) ζ

Naphtholquecksilberverbindungen.

Von E. Bamberger.

Eine Lösung von Quecksilberoxyd in heissem Eisessig scheidet beim Versetzen mit einer eisessigsauren Lösung von β-Naphthol fast momentan Naphtholquecksilberacetat als krystallinischen Niederschlag ab. Das β-Naphtholquecksilberacetat $C_{10}H_6<^{Hg.O.COCH_3}_{OH}$ oder β-Oxynaphthylquecksilberacetat bildet weisse glänzende Nadeln, die in den meisten der üblichen Lösungsmitteln äusserst wenig löslich sind; leicht löslich in Natronlauge, woraus es durch Essigsäure unverändert wieder ausgeschieden wird. — Das Quecksilberradical ist nur locker mit dem Naphtholreste verbunden; kocht man das Salz einige Augenblicke mit verdünnter Salzsäure, so erfolgt beim Abkühlen eine Ausscheidung reinen β-Naphthols. — Das α-Naphthol kann ebenso leicht in das Quecksilbersalz verwandelt werden. Es scheidet sich aus der essigsauren Lösung erst auf Zusatz von Wasser aus. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2624.) *s*

Umwandlung von Geraniumsäure in Citronellsäure.

Von Ferd. Tiemann.

Die betreffende Geraniumsäure wurde aus Citral über das Citraloxim und Geraniumsäurenitril, durch Verseifen des letzteren, dargestellt. Zur Gewinnung der Citronellsäure wurden 20 g Geraniumsäure mit 200 g Amylalkohol am Rückflusskühler gekocht und rasch hinter einander mit 20 g Natrium in Stückchen versetzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, vom Amylalkohol befreit, durch Schwefelsäure die Citronellsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und der nach Absieden des Aethers bleibende ölige Rückstand unter vermindertem Drucke destillirt. Die Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ ging bei 157—157,5° über. Die synthetische Citronellsäure ist optisch inactiv. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2899.) *s*

Einwirkung von Monochloraceton auf Chinolin und verwandte Basen.

Von W. Goehlich.

Durch Einwirkung von Monochloraceton auf Chinolin erhielt Verf. im Sinne der Gleichung:

$$C_9H_7N + CH_3.CO.CH_2Cl = C_9H_7N<^{Cl}_{CH_2.CO.CH_3}$$

Chinolylacetonylchlorid, welches aus der Lösung durch Quecksilberchlorid als Doppelsalz gefällt wurde. Letzteres wurde durch H_2S zerlegt und aus der filtrirten Lösung mittelst Platinchlorids das Doppelsalz $(C_9H_7N.CH_3.CO.CH_2Cl)_2PtCl_4$ dargestellt. Bei der Einwirkung von Monochloraceton auf Tetrahydrochinolin wurde nicht das erwartete Tetrahydrochinolylacetonylchlorid, sondern das chlorwasserstoffsaure Tetrahydrochinolin erhalten. Ebenso wurde mit Methylchinolin (Chinaldin) im Wesentlichen nur salzsaures Methylchinolin neben einer nur geringen Menge von Methylchinolylacetonylchlorid erhalten. Auch auf Codeïn findet die Einwirkung nicht in der erwarteten Weise statt. (Arch. Pharm. *1898*. **236**, 635.) *s*

Ueber Neurin und einige Verbindungen.

Von W. Gubewitsch.

Verf. beschreibt zunächst die Darstellung des Neurins aus Trimethylamin, das aus Tetramethylammoniumjodid dargestellt wurde, und der zwischen 130,5° bis 131,5° siedenden Fraction von einige Male fractionirtem Aethylenbromid. Hierauf bespricht er die Darstellung und Eigenschaften verschiedener Neurinverbindungen:

Neurinchlorid $N—Cl—(CH_3)_3—CH:CH_2$,
Neurinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3—O—N(CH_3)_3.CH:CH_2$,
Neurinplatinchlorid $(C_5H_{12}NCl)_2 + PtCl_4$,
Neuringoldchlorid $C_5H_{12}NCl + AuCl_3$ und
Neurinquecksilberchlorid 1. $C_5H_{12}NCl + 6HgCl_2$; 2. $C_5H_{12}NCl + HgCl_2$.

Die verdünnten wässerigen Lösungen von Neurin werden beim Kochen nicht zersetzt, aus conc. Lösungen entweicht dabei Trimethylamin. Neurin wird in verdünnten Lösungen weder beim Kochen mit conc. Barytwasser während 12 Stunden, noch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat in der Kälte während 24 Stunden zersetzt. Die mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösungen von Neurinchlorid können auf dem Wasserbade ebenfalls ohne Zersetzung erwärmt werden. (Ztschr. physiol. Chem. *1898*. **26**, 175.) ω

Laurotetanin, das Alkaloid der Rinde von Tetranthera citrata.

Von J. D. Filippo.

Die erste Angabe über einen giftigen Bestandtheil, Laurotetanin, in vielen indischen Lauraceen machte vor einigen Jahren Greshoff. Verf. stellte das Laurotetanin dar durch Percolation der Rinde mit essigsäurehaltigem Alkohol, Alkalischmachen des Auszuges mit Natriumcarbonat und Ausschütteln des Alkaloids mit Aether. Das Laurotetanin krystallisirt aus Aether in fast farblosen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 134° schmelzen. Es hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{23}NO_5$, ist leicht zersetzbar und besonders durch seine stark reducirenden Eigenschaften charakterisirt. Das Laurotetaninhydrochlorid $C_{19}H_{23}NO_5.HCl + 6H_2O$, durch Neutralisation einer alkoholischen Laurotetaninlösung mit Salzsäure, bildet beim Verdunsten der Lösung farblose, prismatische Nadeln, aus Wasser umkrystallisirt dicke, zu grossen Rosetten gruppirte Nadeln. Das Hydrobromid und das Hydrojodid krystallisiren mit je 2 Mol. Wasser. Aus dem Verhalten des Laurotetanins gegen Jodalkyle ergab sich, dass es eine secundäre Base ist. Das Zeisel'sche Verfahren ergab die Anwesenheit von 3 Methoxylgruppen $O.CH_3$. Ferner wurden 2 Hydroxylgruppen festgestellt, so dass die Formel des Laurotetanins in $C_{16}H_{11}(O.CH_3)_3(OH)_2.NH$ aufzulösen ist. Die physiologische Untersuchung ergab, dass es ein krampferregendes Gift ist. (Arch. Pharm. *1898*. **236**, 601.) *s*

Ueber Hydurinphosphorsäure. Von Emil Fischer. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ [5]) mitgetheilt worden. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2546.)

Ueber das Purin und seine Methylderivate. Von Emil Fischer. Ist gleichfalls schon in der „Chemiker-Zeitung“ [6]) referirt. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2550.)

Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine. Von E. Knoevenagel. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2596.)

Zur Kenntniss der sog. Nitroazoparaffine. Von E. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2626.)

Ueber eine eigenthümliche Oxydation cyklischer Aminbasen. Von E. Bamberger u. A. v. Goldberger. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2636.)

Ueber Aminoaldehyde. Von E. Maass und R. Wolffenstein. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2687.)

Ueber die Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidoacetonitril. Von W. v. Miller u. J. Plöchl. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2718.)

Reduction der Acon- zu Paraconsäure. Von H. Reitter. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2722.)

Ueber Condensation acidylirter Malonester mit Benzalacetessigester. Von E. Knoevenagel u. W. Faber. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2768.)

Ueber neue Repräsentanten primärer Diazofarbstoffe der Benzolreihe. Von C. Bülow und H. Wolfs. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2775.)

Ueber *p*-Oxyphenylphthalide und ihre Ueberführung in Anthracenderivate. Von A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper. (D. chem. Ges. Ber. **31**, 2790.)

Condensation von Mandelsäure mit β-Naphthol, Resorcin und Orcin. Von H. Simonis. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2821.)

Zur Kenntniss einiger Abkömmlinge des Bromäthyl- und Brompropylamins. Von S. Gabriel und E. Leupold. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2832.)

Ueber Carvenon. Von Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. **31**, 2889.)

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1898*. **22**, 17. [6]) Chem.-Ztg. *1898*. **22**, 855.

Ueber das Chlorphosphin des *o*-Chlortoluols. Von P. Melchiker. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2915.)

Einwirkung des Schwefelammoniums auf nitrirte aromatische Nitramine und Nitrosamine. Von J. Pinnow und P. Oesterreich. (D. chem. Ges. Ber. *1898*. 31, 2926.)

Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium. Von Kunz-Krause. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 561.)

Ueber Pyridylacetonylchlorid und Acetonylpiperidin, die Einwirkungsproducte von Monochloraceton auf Pyridin und Piperidin. Von D. Knuttel. (Arch. Pharm. *1898*. 236, 580.)

Methylallylmilchsäure und Dimethylhydrofurancarbonsäure. Von H. de Haven-Boyd. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 303, 171.)

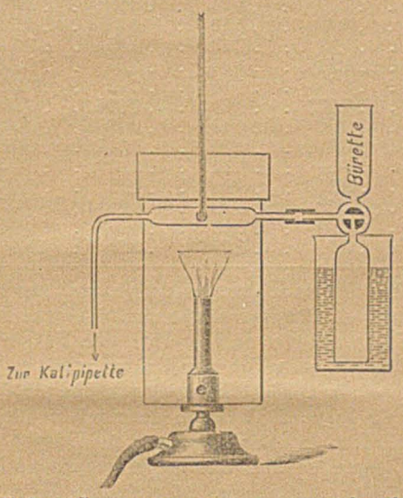
Ueber Condensationsproducte der Phenyl-*i*-crotonsäure und über isomere Lactone von γ-Ketonsäuren. Von J. Thiele. (Lieb. Ann. Chem. *1898*. 303, 217.)

4. Analytische Chemie.

Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen durch fractionirte Verbrennung mit Kupferoxyd.

Von E. Jäger.

Die bisher üblichen Methoden der technischen Gasanalyse zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan durch fractionirte Verbrennung mit Luft leiden an dem Uebelstande, dass man wegen der grossen nöthigen Luftmenge bei der gebräuchlichen Bürettengrösse nur mit kleinen Gasmengen arbeiten kann, so dass leicht grosse Fehler entstehen. Verf. verbrennt daher solche Gasgemische mit Kupferoxyd, anstatt mit Luft. Er hat zunächst dem Dreiweghahne der Bunte-Bürette eine etwas andere Einrichtung gegeben, die den Anschluss des Verbrennungs-Apparates erleichtert. Sie ist nach der nebenstehenden Zeichnung leicht verständlich. Leitet man ein Gemisch von Methan und Wasserstoff bei 250° über das Kupferoxyd, so verbrennt nur der Wasserstoff. Aus der Contraction nach 2—3-maligem Hin- und Herleiten ergiebt sich seine Menge. Zur Bestimmung des Methans erhitzt man das Kupferoxyd zur Rothgluth. Kleine Correcturen müssen angebracht werden für die Volumänderung des Kupferoxyds bei der Reduction und für den Sauerstoff der Luft, die in dem Verbrennungsröhrchen enthalten war. Sie sind leicht zu bestimmen, und das Verfahren giebt dann sehr gute Resultate, wie die Beleganalysen des Verf. zeigen. (Journ. Gasbeleucht. *1898*. 41, 764.) *bb*



Beitrag zur Prüfung von Eisenmennige.

Von H. Baucke.

Da der Preis der Eisenmennige im Allgemeinen von der Farbennüance abhängig ist, wurden aus gelber Eisenerde durch Mahlen, Aufschlemmen, Waschen des geschlemmten Productes und verschieden starkes Brennen 6 Eisenmennige von brauner bis dunkel purpurfarbiger Nüance hergestellt. Der Wassergehalt der erhaltenen 6 Mennige schwankte zwischen 4,62 Proc. und 0,06 Proc., welch letzteren die 2 am stärksten gebrannten Producte zeigten. Der Gehalt an Eisenoxyd betrug bei der am schwächsten gebrannten braunen Eisenmennige 83,44 Proc. und stieg bei den stärker erhitzten, dunkel purpurfarbigen Sorten bis auf 91 Proc. Schon beim ersten Brennen wird der Gehalt an organischer Substanz erheblich geringer (das Rohmaterial enthielt 6,57 Proc. organische Substanz, das erste Brennproduct dagegen 0,99 Proc.), während dieselbe bei den stark gebrannten Sorten verschwindet. Trotz des starken Glühens bleibt das Eisenoxyd so gut wie vollständig löslich in Salzsäure. Was die specifischen Gewichte der verschiedenen Eisenmennige anbetrifft, so findet eine erhebliche Zunahme derselben bei fortgesetztem Brennen statt; bei dem ersten Brennproducte betrug das spec. Gew. 3,484, bei den am stärksten gebrannten Sorten 4,462 bezw. 4,463. In der Bestimmung des spec. Gewichtes von Eisenmennigen hat man demnach ein Mittel in der Hand, den Grad der Glühhitze, welchem das Material unterworfen wurde, zu beurtheilen. Selbstverständlich ist Bedingung, dass die Eisenmennige eine bestimmte Zusammensetzung, ca. 85 Proc. Eisenoxyd, 10 Proc. Thon, enthält, d. h. dass absichtliche Zusätze fremder Körper, z. B. Schwerspath, ausgeschlossen sind. Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes muss man mit ausgekochtem Wasser arbeiten und das Pyknometer nach der Beschickung mit dem feingebeutelten Materiale und dem ausgekochten Wasser ¼ Std. in eine siedende Kochsalzlösung stellen, damit bei wiederholtem Schütteln alle Luftbläschen entweichen. Versuche, welche Verf. bezüglich Feststellung der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren ausführte, zeigten, dass die Säurebeständigkeit der Eisenmennige beim fortgesetzten Glühen wächst. Schon das Roth, d. h. das dritte Glühproduct, zeigt im Vergleiche zum Braun eine wesentlich grössere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, welche sich beim Purpurroth noch beträchtlich erhöht. Die Feststellung der Korngrösse der verschieden stark geglühten Eisenmennige mittelst Schlemmprocesses ergab, dass der Gehalt an unvollkommen zerriebenem Materiale mit stärkerem Glühen abnimmt. Nach des Verf. Vorschlag soll eine Eisenmennige einen gewissen Minimalgehalt an Eisenoxyd, z. B. 80 Proc., besitzen. Ein Material vom spec. Gew. 4,2 dürfte hinsichtlich der chemischen Eigenschaften den Bedürfnissen der Praxis am besten entsprechen. Die feinere Vertheilung von Partikelchen, aus welchen das Material besteht, ist ohne Einfluss auf die Säurebeständigkeit. (Ztschr. anal. Chem. *1898*. 37, 668.) *st*

Ueber die Trennung des Eisens vom Zirkonium und gewissen anderen verwandten Metallen.

Von J. Merritt Matthews.

Die salzsaure Lösung wird sorgfältig zur Trockne gebracht und unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas mit absolutem Aether behandelt. Hierbei geht Eisenchlorid vollständig in Lösung, während reines Zirkoniumoxychlorid zurückbleibt. Auf dieselbe Weise kann man das Eisen auch von Thorium, Cerium, Titan, Lanthan, Neodym und Praseodym trennen. Die Trennung von Eisen und Thonerde auf ähnliche Weise ist bereits früher von Gooch und Havens angegeben worden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 846.) *sp*

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in moussirenden Getränken.

Von A. Gawalowski.

Zuerst werde an der verschlossenen Flasche behufs späterer Volumenermittelung der Flüssigkeitsstand markirt. Darauf bohre man mit einem Mohr'schen langen, event. bis auf den Boden der Flasche zu führenden Kohlensäurehahn, der als Dreiweghahn eingerichtet ist und ein sogen. Modell-Manometer von Eckardt-Cannstatt-Stuttgart trägt, in der Stellung, in welcher nichts entweichen kann, den Kork an. Die Untersuchungsflasche ist mit einer Flasche von etwa doppeltem Volumen mittelst einer Sicherheitskugelröhre, diese dann wieder mit vier mit titrirter Barytlauge gefüllten Absorptionsflaschen verbunden. An die vierte derselben ist noch ein Absorptionsrohr für Wasserdampf und daran ein Natronkalkrohr angefügt; es empfiehlt sich auch, um sich zu überzeugen, dass alle Kohlensäure absorbirt worden ist, das aus letzterem austretende Gas nochmals in Barytlauge zu leiten. Nach Druckablesung am Manometer stelle man durch geeignete Drehung des Dreiweghahns Communication der ersten beiden in einem Gefässe mit Kochsalzlösung stehenden Flaschen her und wärme dieselben nach und nach an. Die kohlensaure Flüssigkeit steigt dabei unter Entweichen von Kohlensäure nach und nach in die zweite Flasche über; man regulire die Hahnstellung und das Erhitzen so, dass völlige Absorption der Kohlensäure möglich ist und das Uebersteigen nicht zu plötzlich erfolgt. Zuletzt erhitze man zum kräftigen Sieden. Schliesslich verbinde man das hintere Ende des Natronkalkrohrs mit einem Aspirator und sauge nach wieder geänderter Stellung des Dreiweghahns, der zu diesem Zwecke auch noch einen in geeigneter Weise angebrachten Stutzen trägt, von Kohlensäure befreite Luft durch den ganzen Apparat. Die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure bestimmt Verf. durch Zurücktitriren der Barytlauge im nach Absetzen des kohlensauren Baryts abgehobenen aliquoten Theile und aus der event. Gewichtszunahme des Natronkalkrohrs. Die Baryttiterflüssigkeit stellt sich Verf. in der Weise her, dass er einer Lösung von 130 g krystallisirtem reinen Chlorbaryum so viel Salmiakgeist hinzufügt, als 17 g Ammoniakgas entspricht, und auf 1 l ergänzt. Verf. unterscheidet auch Gesammtkohlensäure und Genusskohlensäure (letztere die nach kurzem Oeffnen der Flasche in der Flüssigkeit zurückbleibende), und es können mit dem Apparate auch beide neben einander bestimmt werden. Die Differenz beider bezeichnet Verf. als Treibkohlensäure. (Ztschr. ges. Kohlensäure-Ind. *1898*. 4, 409.) *η*

Die Bestimmung des Schwefels in Asphalt.

Von E. H. Hodgson.

Die besten Resultate ergab die Methode von Carius, wobei Verf. zunächst ½ g Asphalt mit 15 ccm rauchender Salpetersäure (1,60 spec. Gew.) im Wasserbade bei ausgezogener, aber nicht geschlossener Capillare ca. 6 Std. auf 80—90° erwärmt, dann erst nach Zufügung von noch 5 ccm Säure die Capillare schliesst und allmälich auf höhere Temperaturen, zuletzt auf 180—200°, erhitzt. Es wurden ferner das Deflagrationsverfahren (mit Salpeter, Soda und Potasche), das Natriumsuperoxydverfahren und Eschka's Methode (Einäscherung mit gebrannter Magnesia) geprüft. Der letzten Methode giebt Verf. wegen der leichten Ausführbarkeit und des Fortfalls besonderer Vorsichtsmaassregeln den Vorzug. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898*. 20, 883.) *sp*

Zum Blutnachweis mittelst der Guajakprobe.

Von Ed. Schaer.

Hochconcentrirte, 65—80-proc. wässerige Chloralhydratlösungen erwiesen sich als ein vorzügliches Lösungsmittel für Blutflecke. Selbst seit längerer Zeit auf Leinwand oder ähnlichen Materialien eingetrock-

nete Blutflecke wurden — zumal wenn sie vorher mit kleinen Mengen Essigsäure benetzt worden waren — von einer etwa 70-proc. Chloralhydratlösung nach relativ kurzer Zeit aufgeschlossen und allmälich vollkommen in Lösung übergeführt. Zur Prüfung versetzt man den Auszug mit etwa dem gleichen Volumen einer 1-proc. Lösung von Guajakharz in der concentrirten Chloralhydratlösung. (Arch. Pharm. *1898*. **236**, 571.) *s*

Zur hygienischen Untersuchung des Meerwassers. Von G. Romijn. (Ber. pharm. Ges. *1898*. 8, 386.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Ueber die Zusammensetzung von Bieren des Jahres 1898.

Von Reinke und Donath.

Zur Untersuchung kamen 56 Biere nord- und mitteldeutscher Herkunft, sowie aus Bayern und Oesterreich. Nicht zur Veröffentlichung gelangten die Analysen von Bieren obergähriger Führung, die von 5—13 Proc. Stammwürze zeigten, ferner den untergährigen Einfachbieren (meist 5—8 Proc. Stammwürze), sowie von aussergewöhnlich starken Bieren für weitern Versand. Die Saccharometeranzeige der Biere schwankte zwischen 2,16 und 5,91 Proc., der Alkohol zwischen 3,11 und 4,73 Proc., das wirkliche Extract zwischen 3,72 und 7,45 Proc. Die Stammwürze bewegte sich zwischen 9,84 und 16,23 Proc., der Vergährungsgrad zwischen 44,9—64,67 Proc., der Stickstoff zwischen 0,064 und 0,098 Proc., der Aschengehalt zwischen 0,177 und 0,23 Proc. und die Phosphorsäure zwischen 0,062 und 0,094 Proc. Der Kohlensäuregehalt der Berliner Biere betrug im Mittel 0,38, bei Kannenbieren 0,29, Berliner Weissbier mit durchschnittlich 11,5 Proc. Stammwürze enthält 0,62 Proc. Bestätigt wird die Gefahr der Kannenfüllung für Kohlensäuregehalt und Haltbarkeit. (Wochenschr. Brauerei *1898*. 15, 509.) *ρ*

Tabelle I.

	Concord.	Ives.	Hayse.	Catawba No. I.	Centennial.	Werden.	Hartford.	Delaware.	Riesling.	Niagara.	Catawba No. II.	Catawba No. III.
Spec. Gewicht	0,9921	0,9971	0,9959	1,0010	0,9934	0,9970	0,9977	0,9909	1,0060	0,9931	0,9918	0,9972
Gesammtsäure als Essigsäure	0,27	0,29	0,23	0,32	0,30	0,36	0,91	0,30	1,46	0,26	0,26	0,37
Alkohol	12,0	8,45	7,90	10,5	8,20	7,40	5,10	11,5	3,30	8,77	11,4	8,82
Glycerin	0,55	0,42	0,36	0,51	0,40	0,42	0,29	0,45	0,39	0,50	0,50	0,95
Feste Bestandtheile	1,93	1,61	1,51	3,66	1,28	1,81	1,55	1,65	2,29	1,58	2,00	3,86
Aschengehalt	0,14	0,14	0,14	0,15	0,11	0,13	0,15	0,12	0,12	0,10	0,12	0,12
Phosphorsäureanhydrid	0,004	0,005	0,008	0,003	0,001	0,009	0,003	0,005	0,004	0,007	0,005	0,008
Zucker	0,11	0,12	0,11	1,54	0,11	0,92	0,12	0,10	0,10	0,11	0,07	—
Stickstoff	0,007	0,009	0,008	0,007	0,005	0,011	0,005	0,017	0,008	0,008	0,013	—
Flüchtige Säure als Essigsäure	—	—	—	0,031	0,20	0,11	0,12	0,07	—	0,12	0,21	0,30
Weinstein	0,31	0,28	0,40	0,30	0,23	0,24	0,31	0,24	0,20	0,16	0,25	0,20
Freie Weinsäure	0,05	0,10	0,12	0,11	0,08	0,09	0,10	0,08	0,07	0,05	0,03	0,05
Tannin	0,04	—	—	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
Glycerin in Theilen zu 100 Th. Alkohol	4,5	4,8	4,6	4,9	4,8	5,7	5,7	3,9	11,8	5,6	4,4	10,7

Tabelle II.

Art.	Feste Bestandtheile.	Alkohol.	Aschengehalt.	Säure als Weinsäure.	Glycerin.	Reducirender Zucker.	Rohrzucker.	Flüchtige Säure als Essigsäure.
Saurer Catawba	1,42	8,19	0,20	0,45	0,57	0,15	0	0,30
„ „	1,42	11,95	0,16	0,22	0,51	0,18	0	0,45
„ „	1,54	9,86	0,15	0,27	0,57	0,14	0	0,20
„ „	1,59	15,65	0,09	0,45	0,45	0,26	0	0,32
„ „	1,45	10,24	0,24	0,30	0,38	0,20	0	0,20
„ „	2,26	10,57	0,14	0,27	0,37	0,28	0	0,30
„ „	1,75	9,24	0,10	0,20	0,27	0,25	0	0,17
„ „	1,36	10,45	0,13	0,48	0,48	0,30	0	0,33
Süsser Catawba	13,7	20,20	0,40	0,38	0,33	13,00	0	0,31
„ „	14,0	13,80	0,27	0,23	0,46	12,7	0	0,19
„ „	16,9	12,10	0,15	—	—	16,4	0	0,20
„ „	15,9	9,80	0,15	—	—	14,2	0	—
„ „	18,9	9,07	0,17	—	0,17	14,5	0,90	—
„ „	15,0	9,92	0,21	—	0,24	13,6	0	—
Portwein	14,8	19,3	0,20	0,15	0,28	14,7	0	—
„	20,3	8,92	0,19	—	0,49	15,4	1,47	—
„	10,8	18,7	0,24	—	0,31	9,1	0	—
California Portwein	11,6	16,7	0,30	—	0,39	13,2	0	—
„ „	13,11	16,9	0,25	0,30	0,30	—	0	—
Old Angelika	15,1	17,3	—	0,25	0,31	14,2	0	—
Sherry	4,71	13,8	0,31	—	0,45	3,1	0	—
Niersteiner	1,57	9,29	0,22	0,30	0,97	—	0	—
Muscateller	16,2	17,2	0,22	0,08	0,09	—	0	—
„	15,1	20,7	0,21	0,20	0,33	13,2	0	—

(Journ. Amer. Chem. Soc. *1898* 20, 878.) *sp*

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber das Phosphoröl.

Von H. Ekroos.

Die Versuche des Verf. über das officinelle Phosphoröl, Ol. phosphoratum, dessen therapeutisch wirksamer Bestandtheil der elementare Phosphor ist, haben ergeben, dass das Oel nur einen Theil des aufgelösten Phosphors in elementarer Form enthält. Einen anderen Theil enthält es in einer Verbindungsform, welche durch Brom und durch Salpetersäure gar nicht oder doch nur sehr unvollständig oxydirt wird und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Die Menge des gebundenen Phosphors wächst mit der Dauer der Aufbewahrung, so dass Vorräthighalten von Ol. phosphoratum unangebracht erscheint. — In welcher Weise der Phosphor in dem Phosphoröl gebunden ist, konnte Verf. bis jetzt nicht mit Sicherheit ermitteln. Es scheint jedoch, dass derselbe in Verbindung mit den Fettsäuren getreten ist. (Arch. Pharm. *1898*. **236**, 627.) *s*

Untersuchung des colloidalen Quecksilbers des Handels, des „Hygrols".

Von M. Hoehnel.

Das colloidale Quecksilber wird unter dem Namen „Hygrol" von der Chemischen Fabrik v. Heyden-Radebeul in den Handel gebracht. Es stellt ein schwarzes krümeliges Pulver dar; trocken im Mörser zerrieben, ballt es sich zusammen unter Abscheidung von Quecksilberkugeln. Die Untersuchung ergab, dass das Präparat beträchtlich verunreinigt ist. Drei zu verschiedenen Zeiten gekaufte Präparate enthielten 79,67 bezw. 77,98 und 73,21 Proc. Quecksilber, 6,84, 6,92 bezw. 7,62 Proc. Zinn und 1,69 bezw. 2,85 Proc. Ammoniak. Ausserdem konnten nachgewiesen werden: geringe Mengen von Wasser und Eisen, sowie beträchtliche Mengen gebundener Salpetersäure und Citronensäure. Ebenso waren in der wässerigen Lösung des Hygrols neben Quecksilber Zinnsalz, Ammonsalz, gebundene Salpetersäure und Citronensäure nachzuweisen. Nach Ansicht des Verf. ist das Hygrol zu subcutanen Injectionen unbrauchbar wegen des Sediments von regulinischem Quecksilber, wegen der Verunreinigungen, welche sämmtlich in die wässerige Lösung übergehen, und wegen der Unbestimmtheit des Quecksilbergehaltes, der zwischen 73 und 80 Proc. schwankt. (Pharm. Ztg. *1898*. **43**, 868.) *s*

Zur Darstellung einer Emulsion des Leberthrans.

Von F. Rolla.

Die Rinde des in Chile heimischen Baumes Quillaya saponaria, welche wegen der Aehnlichkeit ihrer Wirkung als Ersatz der Polygala Senega in der Medicin manchmal gebraucht wird, enthält ein Glykosid, welches, wie Saponin, die Fette emulgiren kann. Mit 20 g solcher grob gepulverten Rinde und einer genügenden Menge 90-proc. Alkohol stellt man durch eine 8-tägige Maceration 100 g Tinctur dar. Werden 3 g solcher Tinctur (oder auch weniger) mit 100 g Leberthran und 15 g Glycerin einige Minuten lang geschüttelt, so erhält man eine dichte, milchige, dauernde und angenehme Emulsion. (Boll. chim. farmac. *1898*. **37**, 708.) *ζ*

Nochmals die Werthbestimmung aromatischer Wässer.

Von K. Dieterich.

Verf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Bestimmung des ätherischen Oeles allein oder die Bestimmung der aromatischen Theile in Summa ist für die Werthbestimmung der aromatischen Wässer von untergeordneter Bedeutung und erlaubt keinen maassgebenden Schluss; 2. nur die getrennte Bestimmung des ätherischen Oeles und des Wachses und der anderen überdestillirten Körper neben einander und ihr gegenseitiges Verhältniss gestatten wirklich maassgebende Schlüsse. (Apoth.-Ztg. *1898*. **13**, 846.) *s*

Zur Kenntniss des Heroins.

Von G. Wesenberg.

Unter dem Namen Heroin wird ein neues Morphinderivat in die Therapie eingeführt, welches sich derart vom Morphin ableitet, dass die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch den Essigsäurerest vertreten sind: $C_{17}H_{17}\begin{matrix}OOC.CH_3\\OOC.CH_3\end{matrix}>NO$. Das Heroin ist ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Es schmilzt bei 173°, ist in Wasser kaum löslich, leicht jedoch auf

Zusatz von Säuren, schwer löslich in Aether, aber leicht in Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit starken Säuren wird es wie alle derartigen Ester gespalten unter Abscheidung von Essigsäure. Die Reinheit ergiebt sich durch den Schmelzpunkt und folgende Proben. Mit Wasser geschüttelt gebe es ein Filtrat, welches durch Eisenchlorid, Silbernitrat, Baryumnitrat und verdünnte Schwefelsäure nicht verändert werden darf. Die mit Hilfe von Salzsäure oder Essigsäure frisch bereitete neutrale Lösung darf mit verdünnter Eisenchloridlösung nicht sofort eine Blaufärbung (Morphin) geben. (Pharm. Ztg. *1898.* **43**, 858.) *s*

Datura alba und das Hyoscin.

Von O. Hesse.

Verf. kommt nach seinen Untersuchungen über die in China einheimische Datura alba, welche in Süddeutschland vielfach als Zierpflanze cultivirt wird, und über das Hyoscin zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Blüthen von Datura alba enthalten erhebliche Mengen von Hyoscin. 2. Diesem Alkaloide kommt die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ zu, wie dem aus Bilsenkraut darstellbaren Hyoscin. 3. Das genannte Alkaloid ist amorph, in kaltem Wasser sehr leicht löslich und erleidet beim Ausscheiden durch Kaliumcarbonat keine Veränderungen. 4. Es kann durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder wenig Natronlauge nicht in Atroscin übergeführt werden. (Lieb. Ann. Chem. *1898.* **303**, 149.)

Verf. hält im Gegensatze zu E. Schmidt, welcher die Base $C_{17}H_{21}NO_4$ als Scopolamin bezeichnet, die Identität von Atroscin mit dem inactiven Scopolamin[7]) *nachgewiesen hat und als Hyoscin ein Isomeres des Atropins und Hyoscyamins der Formel $C_{17}H_{23}NO_4$ betrachtet, daran fest, den Namen Hyoscin für seine Base der angeblichen Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ in Anspruch zu nehmen.* *s*

Isolirung der Alkaloide der Kolanuss.

Von L. Bernegau.

Es gelang dem Verf., durch Sublimation aus frischen Nussscheiben das Coffeïn in ziemlich reinem Zustande zu erhalten, welches dann durch Umsublimation gereinigt wurde. Zur Prüfung der Kolanüsse auf ihren Gehalt an Gesammtalkaloid empfiehlt Verf. das Keller'sche[8]) Verfahren. (Ber. pharm. Ges. *1898.* **8**, 403.) *s*

Ueber die Gegenwart des Strophantins in der Alpenrose Algiers.

Von Dubigadoux und Durien.

Der Milchsaft, welcher aus Einschnitten in alte Zweige der Pflanze ausfliesst, wurde getrocknet, zerrieben, mit dem gleichen Gewichte Kalk versetzt und mit Alkohol von 95° ausgezogen. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine etwas gelbliche Masse, aus der durch mehrfaches Umkrystallisiren das bittere, stark giftige Princip gewonnen wurde. Die chemischen Reactionen und die physiologische Prüfung ergaben Identität desselben mit Strophantin. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. Sér., **8**, 433.) *sp*

Verwerthung roth gewordener Carbolsäure. Von H. Barth. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1898.* **36**, 529.)

Die gebräuchlichen neueren Jodverbindungen. Von A. Roderfeld. (Apoth.-Ztg. *1898.* **13**, 838.)

Die neuere ärztliche Verschreibung. Magistralformeln und Specialitäten. Wandlungen der Pharmacie in unserer Zeit. Von G. Bardet. (Bull. gén. de Thérap. *1898.* **136**, 673.)

Herstellung der Ovula und Suppositorien mit festem Glycerin. Von Crinon. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* **8**, 442.)

Die Grundsätze bei der Prüfung neuer Heilmittel. Von W. His jun. (Münchener medicin. Wochenschr. *1898.* **45**, 1524.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Die Proteïde des Rahms.

Von E. F. Ladd.

Die vorliegende Arbeit will die Veränderungen zeigen, welche beim Reifen des Rahms Platz greifen. Die Bestimmung der verschiedenen Eiweissarten geschah nach folgender Methode. 1. Caseïn. Ungefähr 10 g Rahm werden mit 80 ccm Wasser verdünnt, 3 ccm gesättigter Alaunlösung zugefügt, gut umgerührt und nach 10 Min. die Fällung abfiltrirt. 2. Albumin. Das Filtrat vom Caseïn wurde zum Kochen erhitzt, nach kurzem Stehen filtrirt. 3. Albumosen. Das Filtrat von der vorigen Fällung wurde auf 50—60 ccm eingedampft, die Lösung mit Zinksulfat gesättigt, nach 10—12-stünd. Stehen abfiltrirt. 4. Peptone. Das Filtrat wurde auf ein geringes Volumen eingedampft, dadurch ein Theil des Zinksalzes entfernt, dann absoluter Alkohol zu 80 Proc. vom Volumen zugefügt. Nach 12-stünd. Stehen wurde filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. In jeder einzelnen Portion wurde der Stickstoff bestimmt. Die vorhergehende Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Rahm ermöglichte eine Controle. Es ergaben sich folgende Werthe:

	No. I, frisch.	No. II, gereift
Stickstoff im Caseïn	0,237 Proc.	0,249 Proc.
„ „ Albumin	0,035 „	0,027 „
„ „ Albumosen	0,031 „	0,033 „
„ „ Peptonen	0,023 „	0,032 „

Die Unterschiede sind mithin gering, doch scheint es, als ob das Caseïn im gereiften Rahm von dem im frischen verschieden ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* **20**, 858.) *sp*

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1898.* **22**, 95. [8]) Ber. pharm. Ges. *1898.* **8**, 18.

Ueber das Digitalisferment.

Von Brissemoret und Joanne.

Kosmann hat aus Digitalisblättern eine stickstoffhaltige Substanz isolirt, welche angeblich wie eine Diastase wirkte, andererseits oxydirende Wirkung auf organische Substanzen, ähnlich der des Eisens bei Gegenwart von Wasser und Luft, entfaltete. Die angeblich diastatische Wirkung beruht aber auf einer fehlerhaften Versuchsanordnung, welche organisirten Fermenten den Zutritt gestattete. Dagegen besitzt der Körper in der That die Natur der Oxydasen. Er bläut Guajaktinctur, bildet aus Jodkali und Stärkekleister Jodstärke, bräunt Pyrogallol und Hydrochinon etc. Eine Substanz mit derselben Wirkung wurde auch in den Stengeln, Blättern und grünen Beeren des Bittersüss gefunden. Das Ferment wird durch das Trocknen der Digitalisblätter nicht zerstört, scheint sich aber bei längerem Aufbewahren (mehr als ein Jahr) zu vermindern. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. Sér. **8**, 481.) *sp*

Die Jodsubstanz der Schilddrüse und ihre physiologische Bedeutung.

Von F. Blum.

Auf die Mittheilungen von Roos, die den früher vom Verf. erhaltenen Resultaten widersprechen, führt Verf. zunächst den Beweis, dass das „Jodothyrin" weder in der Schilddrüse präexistirt, noch aus derselben ohne tiefeingreifende Zersetzungsprocesse dargestellt werden kann, sondern ein inconstantes und willkürliches Spaltungsproduct aus der Schilddrüse ist. Die vielen vom Verf. ausgeführten Analysen und die gefundenen Jodzahlen der mit Jod gesättigten, vorher wirksamen Jodsubstanz der Schilddrüsen sprechen dafür, dass die Jodsubstanz der Schilddrüse ein ungesättigter Jodeiweisskörper ist. Diese ungesättigte Jodeiweisssubstanz besitzt dem normalen Organismus gegenüber toxische Eigenschaften; sie verursacht Zerfall von Körpereiweiss und Kernsubstanz und erhebliche Fetteinschmelzung. Was die Function der Schilddrüse anbetrifft, so befreit die Thyreoidea den Organismus von bestimmten in ihm continuirlich entstehenden toxischen Substanzen, indem sie dieselben aus dem Kreislauf herausgreift; auch besitzt sie die Fähigkeit, diese toxischen Substanzen zu entgiften, und zwar mittelst Jod. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* **26**, 160.) *ω*

Ueber die nach Sättigung des Amylnitrits mit Kohlenoxyd auftretende Aenderung der Amylnitritwirkung

Von Ferdinand Winkler.

Verf. hatte früher festgestellt, dass Amylnitrit das Herz schädigt, und dass dann gleichzeitig Methämoglobin im Blute auftritt. Der offenbare Zusammenhang beider Erscheinungen liess hoffen, dass beides vermieden würde, wenn die Bildung von Methämoglobin hintangehalten würde, und hierzu bot sich das Kohlenoxyd naturgemäss dar. Die Versuche wurden angestellt mit Amylnitrit, das mit Kohlenoxyd gesättigt wurde; dieses Präparat (Amylium nitrosum carbonisatum) stellte Verf. theils selbst her, theils die Fabrik von Merck, welche den CO-Gehalt zu 0,005 Proc. bestimmte. Es schädigt im Gegensatz zu reinem Amylnitrit die Herzarbeit nur vorübergehend, dann tritt nicht nur Rückkehr zur Norm, sondern sogar eine Steigerung ein. Methämoglobin tritt nicht auf. Auch das neue Präparat ist giftig, doch liegt die Dosis letalis weit höher als bei reinem Amylnitrit. Sättigen des letzteren mit Leuchtgas, wobei offenbar eine chemische Veränderung eintritt, ergab keine entsprechenden Resultate. (Ztschr. klin. Med. *1898.* **36**, 30.) *sp*

Gegenwart des Tyrosins und Leucins in einem Cystinurie-Harne. Einfaches und schnelles Verfahren zur Auffindung des Tyrosins in dem Absatze, Gries und in den Steinen des Harns, besonders wenn es mit Cystin gemengt ist.

Von Henri Moreigne.

In einem Falle von Cystinurie vermuthete Verf. aus physiologischen Erwägungen das Vorhandensein von Leucin und Tyrosin im Urin. Das erstere konnte auch in der Lösung nachgewiesen werden, Tyrosin aber nicht; dieses wurde daher in den Niederschlägen gesucht, wo es auf Grund seiner äusserst geringen Löslichkeit zu erwarten war. Aber auch hier konnte es in üblicher Weise nicht nachgewiesen werden. Verf. schlug nun ein neues Verfahren ein. Er brachte ein Körnchen der zu prüfenden Substanz auf einem Deckglase unter das Mikroskop und liess ein Tröpfchen conc. Salzsäure neben die Substanz tropfen. Sobald die Säure mit der festen Masse in Berührung kam, löste sich das Cystin, und Tyrosin trat in den charakteristischen Nadeln, in Bündeln oder Sternen gruppirt, hervor. (Journ. Pharm. Chim. *1898.* 6. Sér. **8**, 483.) *sp*

Die Guanylsäure der Pankreasdrüse und deren Spaltungsproducte.

Von Ivar Bang.

Die Nucleïnsäure findet man im Organismus theils im ungepaarten Zustande oder gebunden an Protamin und theils in loser Verbindung mit Eiweiss, wo man leicht die Nucleïnsäure isoliren kann, und endlich nimmt man eine feste Verbindung zwischen der Nucleïnsäure und dem Eiweiss an (Nucleoproteïd von Pankreas), bei welcher es bisher nicht gelang, die Nucleïnsäure zu isoliren. Von diesem Nucleoproteïd hat Hammarsten zuerst eine Nucleïnsäure hergestellt, und Verf. hat diese genauer untersucht. Er hat die Darstellung derselben eingehend beschrieben und dieselbe

Guanylsäure genannt. Letztere hat in wässeriger Lösung eine schwach saure Reaction; ihre Alkalisalze reagiren neutral; sie löst sich leicht in Alkali und Ammoniak und scheidet sich aus dieser Lösung durch Neutralisation bezw. Ansäuern mit einer Säure wieder aus. In Mineralsäure ist sie leicht löslich, schwer in 5—10-proc. Essigsäure. Die Guanylsäure bildet in Wasser unlösliche Verbindungen mit den meisten schweren Metallen. Die angeführten analytischen Werthe stimmen am besten mit der Formel: $C_{22}H_{34}N_{10}P_2O_{17}$; Verf. sieht dieselbe nur als eine vorläufige an. Das Verhältniss von P:N ist 1:5. Hiernach kann man nicht länger das Verhältniss von P:N = 1:3 als charakteristisch für die Nucleïnsäure im Allgemeinen ansehen. — Verf. hat dann die Spaltungsproducte der Guanylsäure untersucht und gefunden, dass Guanin die einzige Base ist, die in der Guanylsäure gefunden wird; hiermit ist zum ersten Male eine Nucleïnsäure hergestellt, welche nur eine Xanthinbase enthält. Thymin, welches in allen Nucleïnsäuren bisher nachgewiesen, scheint in der Guanylsäure nicht vorhanden zu sein. Die weiteren Untersuchungen zeigen, dass das Guanin entweder in fester Verbindung mit dem Kern der Guanylsäure gefunden wird oder sogar einen Theil dieses Kernes selbst ausmacht. Es ist dies ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, dass die Guanylsäure kein Thymin enthält, welches sonst den Kern in den Nucleïnsäuren in Verbindung mit Phosphor (Thyminsäure) bildet. Die Nucleïnsäuren sind überaus complicirte Verbindungen mit besonders wechselnder Zusammensetzung; diese neue Nucleïnsäure dagegen dominirt durch ihren einfachen Bau, der dafür so viel fester consolidirt ist. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 26, 133.) ω

Ueber einige mikrochemische Reactionen.

Von Constantin Saint-Hilaire.

Verf. studirte die mikrochemischen Reactionen, um eine Methode zum Nachweise der Harnsäure in loco zu finden; er benutzte hierzu das schwerlösliche Salz der Harnsäure mit Kupferoxydul. Das letztere wird aus der Lösung durch Harnsäure aufgenommen und dort fixirt, wo Harnsäure in den Geweben abgelagert ist. Das fixirte Kupfer kann durch Ferrocyankalium nachgewiesen werden, indem sich ferrocyanwasserstoffsaures Kupferoxydul bildet, welches sich ziemlich schnell zu dem rothbraun gefärbten Oxydsalz oxydirt; man erhält so einen lebhaft rothen Farbenton an den Harnsäure enthaltenden Gewebetheilen. Verf. hat die Methode ausführlich beschrieben und zum Schlusse angegeben, dass er auch Präparate bekommen hat, bei denen er keine Kernfärbung hervorrufen konnte, wie z. B. bei der Niere des Triton. In diesen Fällen war an Stelle des Kernes das Protoplasma gefärbt; der Grund dieser Erscheinung liegt in der Fixirung der Objecte. Der Bestandtheil des Kernes, der diese Reaction veranlasst, kann leicht aus dem Kerne ins Protoplasma übergehen, eine rasche Fixirung ist daher nothwendig. Aus den Untersuchungen des Verf. geht weiter hervor, dass die Kernfärbung nicht von Adenin oder anderen Alloxurbasen abhängt, wie man vermuthen könnte, da diese nur mit Kupferoxydul unlösliche Verbindungen geben, und da sie sich in Alkalien mehr oder weniger leicht lösen. Zieht man die Löslichkeitsverhältnisse des die Kupferreaction gebenden Körpers in Betracht, so wird man auf das Histon hingewiesen, welches, wie die Biuretreaction beweist, Kupferoxyd in alkalischer Lösung aufnimmt. Aus den weiteren Beobachtungen zieht Verf. den Schluss, dass das Histon in den untersuchten Geweben als Nucleohiston vorliegt. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 26, 102.) ω

Zur Sperma-Untersuchung.

Von Beumer.

Die Florence'schen Krystalle sind für das Vorhandensein von Sperma nicht beweisend. Man kann aber ihr Auftreten benutzen, um von einem grösseren Objecte diejenigen Theile herauszufinden, welche Sperma enthalten könnten. Diese sind dann mikroskopisch im gefärbten Präparate zu durchsuchen. (D. med. Wochenschr. *1898.* 24, 782.) *sp*

Pharmakodynamische Betrachtungen über die Traubenkur.

Von Brissemoret.

Von den Bestandtheilen der Traube sind als Diuretica zu betrachten die Glukose und die Gerbsäuren und die dazu in naher Beziehung stehenden Farbstoffe. Nach den Producten, welche diese Körper bei der Kalischmelze und bei der trockenen Destillation liefern, sind sie entweder in die Gruppe der Phenopyronderivate oder in die der Kaffeesäure einzureihen; in beiden Gruppen finden sich Verbindungen von ausgesprochen diuretischer Wirkung. Ferner sind, wenigstens in der vorhandenen Verdünnung, als Diuretica zu betrachten die salpetersauren, schwefelsauren und phosphorsauren Salze des Kaliums, welche sich in der Traube finden, und auch den freien Säuren der Traube ist eine derartige Rolle unbedenklich zuzuschreiben. Die abführende Wirkung beruht hauptsächlich auf der Gegenwart des Weinsteins. Eine solche Wirkung würde auch das in den Kernen vorhandene Oel, welches freie Fettsäuren enthält, ausüben, wenn man nicht annehmen müsste, dass dessen Einwirkung durch die Cellulosehülle verhindert wird. Zum mindesten aber können die Kerne als mechanische Purgativa wirken. Die Stoffe sind nun in den einzelnen Theilen der Traube folgendermaassen vertheilt: 1. In der Schale: Farb- und Gerbstoffe, Nitrate, Glukose. 2. Im Fleisch: Weinstein, freie organische Säuren, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Glukose und Inosit. 3. In den Kernen: Gerbsäure und deren Phlobaphen. Es ist daraus zu schliessen, dass in der Gemeinsamkeit von Schale, Fleisch und Kern die Traube das Maximum ihrer Wirkung entfaltet. (Les nouv. remèdes *1898.* 14, 481.) *sp*

Dichlorthymolglykuronsäure.

Von K. Katsuyama und S. Hata.

Blum hat gezeigt, dass das Thymol im Organismus des Menschen mit Glykuronsäure sich verbindet und als Thymolglykuronsäure im Harn ausgeschieden wird. Beim Hunde ist dies nicht der Fall. Dagegen findet, wie die Verf. gefunden haben, im Organismus des Kaninchens die Vereinigung statt. Der nach der Thymolfütterung entleerte Harn wurde mit rauchender Salzsäure und unterchlorigsaurem Natrium behandelt, bis die Mischung eine gelbliche Färbung angenommen hatte. Nach längerem Stehen schieden sich nadelförmige Krystalle von Dichlorthymolglykuronsäure $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$ aus, die bei 118° schmolzen. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2583.) *s*

Zwei Ausnutzungsversuche.

Von Joh. Frentzel.

Der erste Versuch betrifft russisches Roggenmehlbrod. Er ergab, dass dieses Brot besser ausgenutzt wurde, als dies nach den Versuchen von Plagge und Lebbin bei deutschen Broden ähnlicher Zusammensetzung der Fall ist. Auch das gleichzeitig zugeführte Fett wurde vom Organismus in normaler Weise verwerthet. Nach dem Schlusse dieser Versuchsreihe wurde an demselben Individuum, das sich nun in einem Zustande relativer Eiweissarmuth befinden musste, ein Ausnutzungsversuch mit „Tropon" gemacht. Derselbe ergab, dass 91,71 Proc. oder, wenn man den im Koth in anderer Form wie als Eiweiss vorhandenen Stickstoff nicht mitrechnet, sogar 93,28 Proc. des zugeführten Eiweiss verdaut wurden. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* 35, 1103.)

Es scheint etwas bedenklich, aus Stoffwechselversuchen von kurzer Dauer an einer einzigen Person weitgehende Schlüsse zu ziehen. *sp*

Ueber das Antipepton.

Von Fr. Kutscher.

Nachdem Verf. gezeigt, dass die von Kühne und Chittenden angewandten Methoden zur Darstellung eines reinen Antipeptons nicht zur Gewinnung eines chemischen Individuums führen, sondern dass der von den genannten Forschern als Antipepton bezeichnete Körper ein Gemenge heterogener Körper ist, hat er das nach Balke's Vorschrift gewonnene Antipepton untersucht und gefunden, dass die Angaben Balke's nicht richtig sind. Verf. fand im Gegentheil die überraschende Thatsache, dass auch das nach Balke dargestellte Antipepton ein Gemenge heterogener Körper ist, und dass sich dasselbe durch Phosphorwolframsäure in zwei Haupttheile zerlegen lässt, einen durch Phosphorwolframsäure fällbaren, basenreichen und einen durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren, der die den Basen correspondirenden Säuren zu enthalten scheint. Durch geeignete Methoden lassen sich beide Haupttheile weiter auflösen. Aus dem basenreichen Theile haben sich bisher Histidin, Arginin und eine unbekannte Base, aus dem säurereichen Asparaginsäure isoliren lassen. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 26, 110.) ω

Behandlung des Lupus mit Injectionen des neuen Koch'schen Tuberkulins TR.

Von F. Balzer und R. Mercier.

Auch das neue Tuberkulin übt, allein angewendet, keine heilende Wirkung aus. In gewissen Fällen begünstigt es aber die Wirkung der örtlichen Behandlungen. Diesem Nutzen steht der Nachtheil von Fieberanfällen mit zuweilen grosser Intensität und mehrtägiger Dauer und das Auftreten von Kopfschmerz und Schwächegefühl gegenüber. (Bull. gén. de Thérap. *1898.* 136, 764.) *sp*

Beiträge zur Kenntniss der Ausscheidung des organisch gebundenen Phosphors im Harn. Von H. Oertel. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 26, 123.)

Xanthinstoffe aus Harnsäure. Von E. E. Sundvik. (Ztschr. physiol. Chem. *1898.* 26, 131.)

Ueber Salzlösungen bei Erkrankungen und besonders bei Infectionen. Von Bolognesi. (Bull. gén. de Thérap. *1898.* 136, 641.)

Zur Serumtherapie des Tetanus. Von Ferdinand Blumenthal und Paul Jacob. (Berl. klin. Wochenschr. *1898.* 35, 1079.)

Beitrag zur Salzsäurebestimmung im Mageninhalte. Von H. Leo. (Ztschr. klin. Med. *1898.* 36, 77.)

Zur Kenntniss der Wirkungsweise gewisser die Zuckerausscheidung herabsetzender Mittel. Von Paul Friedrich Richter. (Ztschr. klin. Med. *1898.* 36, 152.)

Phosphorstoffwechsel im Säuglingsalter. Von Arthur Keller. (Ztschr. klin. Med. *1898.* 36, 49.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Enteisenungsanlage der Stadt München-Gladbach.

Von F. Hirsch.

In dem Wasser einer neuen Brunnenanlage des Wasserwerkes von M.-Gladbach zeigte sich nach einiger Zeit soviel Eisen, 2,3 mg pro 1 l, dass es unbrauchbar wurde. Zur Entfernung des Eisens verwendet man nicht das Durchlüftungsverfahren, sondern das System nach dem Patente v. d. Linde und Dr. C. Hess-Krefeld, das von der Firma Büttner & Meyer-Uerdingen a. Rh. ausgeführt wird. Nach diesem noch wenig bekannten Verfahren entfernt man das Eisen dadurch, dass man das Wasser durch ein Filter von harzfreien und mit Zinnoxyd überzogenen Holzspähnen filtrirt. Durch Vermittelung des Zinnoxydes oxydirt der im Wasser gelöste Sauerstoff das Ferrobicarbonat zu unlöslichem Oxydhydrat. Bei der beschriebenen Anlage liefert ein Filter von 1250 mm lichtem Durchmesser und 2500 mm Höhe mit einer Füllung von 1500 kg Spähnen pro Stunde 30 cbm eisenfreies Wasser. Bei 10-stündigem Betriebe und dem obengenannten Eisengehalte des Wassers muss jedes Filter drei Mal täglich von dem abgeschiedenen Eisenschlamme gereinigt werden, was durch Spülen mit Wasser unter umgekehrter Stromrichtung in 1—1,5 Minuten erreicht wird. Etwa alle zwei Monate muss das Filtermaterial herausgenommen und mittelst Waschmaschine gründlich gereinigt, zum Theil auch ersetzt werden; es wurden pro Filter zur Ergänzung jeweils 230—250 kg neue Spähne gebraucht. An Wasser benöthigte man zum Spülen der Filter und für die Waschmaschine ca. 1,5 Proc. der Gesammtförderung. Die Filter stehen in der Druckleitung und verursachen bei einer Betriebsspannung von 8 at einen Druckverlust von 0,4 at. Die Gesammtkosten für die Enteisenung, einschl. Verzinsung und Amortisation des Anlagecapitals, betragen pro 1 cbm gereinigten Wassers 1,04 Pf. Die Anlage arbeitet zur grössten Zufriedenheit des Wasserwerkes. (Journ. Gasbeleucht. *1898.* 41, 730.) *bb*

Zur Desinfectionswirkung des Formalins.

Von Hans Hammerl und Fritz Kermauner.

Es ist nur dann auf eine günstige Wirkung des Formalins zu rechnen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der zu sterilisirenden Objecte gross genug ist, um eine für die Abtödtung von Keimen genügende Concentration des Formaldehyds herbeizuführen. Für Zimmerdesinfection muss die Luft mit Wasserdämpfen übersättigt sein. (Münchener med. Wochenschr. *1898.* 45, 1493, 1530.) *sp*

Die Verbreitung der Pest. Von E. H. Hankin. (Ann. de l'Inst. Pasteur *1898.* 12, 705.)

Oeffentliche und private Hygiene in Abessynien. Von R. Wurtz. (La Semaine médicale *1898.* 18, 489.)

Bakteriologische Untersuchungen bei Keuchhusten. Von Otto Zusch. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* 24, 721, 769.)

Ueber die Reincultur der Amoeben. Von J. Tsujitani. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* 24, 666.)

Bericht über die Arbeiten, welche über den Streptococcus pyogenes ausgeführt wurden. Von J. Denys. (Centralbl. Bakteriol. *1898.* 24, 685.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Platin in Meteoriten.

Von John M. Davison.

Verf. hat in Meteoriten Platin aufgefunden. Während man bisher wohl Gold und einige andere edle Metalle in Meteoriten kannte, ist Platin als Bestandtheil nirgends erwähnt. Die Annahme, dass das Platin aus Platintiegeln stamme, ist ausgeschlossen, da auf diesen Punkt besonderer Werth gelegt wurde. Die untersuchten Meteorite waren amerikanische von Coahuila und Toluca. Das gefundene Platin befindet sich in Verbindung mit Eisen, von dem es nur schwierig zu trennen ist. (Eng. and Mining Journ. *1898.* 66, 514.) *nn*

Das Kohlenvorkommen Bornholms.

Das Vorkommen findet sich im südwestlichen Theile der Insel, besteht aus Wechsellagerungen von Sandstein, Schieferthon und Thon, zwischen denen Kohlenflötze liegen. Man kann die Formation in eine eisenhaltige und eine eisenfreie theilen. Erstere enthält eine Menge rostbrauner, verschieden eisenhaltiger Sandsteinschichten. Die Bornholmer Sandsteine sind sehr lose, mehr festem Sande ähnlich. Die Flötzzahl beträgt 17, deren einzelne Stärke von einigen bis 90 cm schwankt; die Gesammtmächtigkeit der Flötze beträgt ca. 4,80 m, die Stärke der Zwischenmittel von Sandstein und Thon ca. 130 m. Die Flötze sind gewöhnlich stark aufgerichtet. Früher wurden einige Flötze bei Hasle und Bagaa bearbeitet. Die Bornholmer Kohle enthält viel Schwefelkies und steht an Qualität der südschwedischen nach. Das Güteverhältniss zu englischer Kohle ist fast wie 1 : 2. (Glückauf *1898.* 34, 943.) *nn*

Anthracit in Peru.

Von William Griffiths.

In Nord-Peru sind zwei grosse Kohlenfelder vorhanden, das eine im Departement Cajamarca, bestehend aus zwei Bassins, jedes 20 bis 30 Meilen lang. Die Nordspitze des einen reicht bis ans Gebirge und nimmt die Gegend am Zusammenfluss des Lincoln- und Maranonflusses ein; das andere liegt bei der Stadt Hualgayoc und Chota und ist von einem ungeheuer dicken Kalksteinvorkommen überlagert. Die Kohlenflötze liegen in jurassischem Sandstein. Die untersten Partien enthalten 1—2 m starke Anthracitflötze; die Qualität desselben gleicht mittelmässigem pennsylvanischen Anthracit. Halten die Flötze an, so ist das Lager fast unerschöpflich. Das andere Kohlenfeld liegt am Chicama-Flusse im Departement Libertad, 30 Meilen von Huamachuco. Die Kohle kommt in demselben Sandstein vor, die Mächtigkeit beträgt 3 bis 7 m. Die Kohle ist besonders rein und an Qualität der pennsylvanischen überlegen. (Eng. and Mining Journ. *1898.* 66, 514.) *nn*

Bergbau in Mexico. Von Naumann. (Glückauf *1898.* 34, 935.)

12. Technologie.

Ueber die Höhe der glühenden Koksschicht in Wassergasgeneratoren.

Von M. Rusby.

Verf. hat an einem Lowe'schen Apparate zur Erzeugung von carburirtem Wassergase eine Reihe von Versuchen angestellt, ob grosse oder geringe Höhe der glühenden Koksschicht günstiger ist. Er hat gefunden, dass man bei 7 Minuten für Heissblasen und Gasmachen mit hoher Koksschicht mehr Gas erzeugt pro Minute und weniger Dampf braucht, als bei niederer Koksschicht. Bei dieser letzteren braucht man allerdings viel weniger Kraft für die Gebläsemaschinen, aber dieser Vortheil vermag die übrigen Nachtheile nicht aufzuwiegen. (Amer. Gaslight Journ. *1898.* 69, 674.) *bb*

Eine Versuchsgasanstalt.

Von W. Leybold.

Der Werth und die Brauchbarkeit einer Kohle für Gasbereitung kann nur durch Versuche festgestellt werden. Am besten nimmt man solche mit grossen Mengen und der ganzen Anstalt vor, aber das ist manchmal nicht möglich mit Rücksicht auf den Betrieb, und weil oft nur wenige Centner einer Kohlenprobe zur Verfügung stehen. Für solche Fälle hat N. H. Schilling eine Versuchsanordnung beschrieben[9]), die Verf. noch verbessert hat. Er destillirt in einer mittleren oder oberen Seitenretorte eines Ofens 150 kg der Kohle. Die Retorte wird von der Ofenvorlage abgeschlossen, das erzeugte Gas durch ein besonderes kleines Apparatensystem in einen 60 cbm fassenden Gasometer gesaugt und dann nach 2 Stunden untersucht. Die vom Verf. mitgetheilten Zahlen beweisen, dass man mittelst dieser Anordnung genügend übereinstimmende Daten erhält für die maassgebende Werthzahl der Kohle, die gleich ist Gasausbeute aus 100 kg × Leuchtkraft. Die grösste Sorgfalt muss auf die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe verwendet werden. Denn die grossen Kohlenstücke geben viel und gutes Gas, das Grus dagegen weniger und schlechteres Gas. Besondere Versuche zeigten, dass die Werthzahlen für Stücke und Grus derselben Sorte bis 29,5 Proc. von einander verschieden sein können. (Journ. Gasbeleucht. *1898.* 41, 777.) *bb*

Entdeckung von Rohrbrüchen bei Gasleitungen.

Von W. Bince Randall.

Zum Auffinden von Gasausströmungen aus verlegten Rohrleitungen empfiehlt Verf. ein Instrument, das aus einem mit Manometer versehenen Diffusionsgefässe besteht. Man schlägt entlang dem verdächtigen Strange mittelst eiserner Stangen Löcher in den Boden, setzt den Apparat in diese Oeffnungen ein und dichtet ihn mit etwas Sand ab. Findet wirklich Gasausströmung statt, so diffundirt der Wasserstoff in das Gefäss hinein, was das Manometer sofort anzeigt. (Gas World *1898.* 29, 721.)

Das in Deutschland übliche Verfahren zur Entdeckung von Rohrbrüchen mittelst Palladiumchlorür dürfte einfacher in den Mitteln sein. *bb*

Ueber die Abnahme der Leuchtkraft eines Gases von 25—30 Kerzen Lichtstärke durch Luftbeimengung.

Von E. G. Lowe.

Die zahlreichen Beobachtungen über die Schädigung der Leuchtkraft eines Gases durch Luftzusatz widersprechen einander in hohem Maasse. Diese Unterschiede erklären sich dadurch, dass die einzelnen Experimentatoren mit verschiedenen Brennern und verschiedenen Gasen gearbeitet haben. Der Einfluss der Luft auf die zahlreichen Kohlenwasserstoffe, die das Leuchten des Gases bewirken, ist nicht für alle gleich. Allgemeine Schlüsse über den Einfluss der Luftbeimengung auf

[9]) Journ. Gasbeleucht. *1863.* 6, 120.

die Qualität eines Gases lassen sich aus den bisher gesammelten Beobachtungen nicht ziehen. Verf. hat eine Reihe von Versuchen darüber angestellt, wie sich die Leuchtkraft eines auf 25—30 Kerzen aufgebesserten Wassergases gegen Luftbeimengung verhält. Er hat gefunden, dass die Leuchtkraft mit jedem Procent zugesetzter Luft um ca. 2 bis 2,5 Proc. abnimmt in den Grenzen von 2—41 Proc. Luft. Eine Luftmenge von 5 Proc. kann an dem Aussehen der Flamme mit blossem Auge nicht erkannt werden. (Amer. Gaslight Journ. *1898.* 69, 670.) *bb*

Ueber die Verhütung von Naphthalinverstopfungen durch Carburation des Leuchtgases mit Petroleum.

Von E. Botley.

Auf den Gaswerken zu Hastings wird dem Leuchtgase nach den Druckregulatoren ein äusserst fein zertheilter Petroleumnebel beigemischt. Eine Pumpe saugt aus dem Hauptrohre Gas ab, comprimirt es und drückt es dann, beladen mit dem durch besondere Streudüsen erzeugten Petroleumnebel, wieder in das Rohr zurück. Die Erfolge dieses Verfahrens waren ausgezeichnet. Das in den Leitungen abgeschiedene Naphthalin fand sich nach kurzer Zeit erweicht und verschwand dann vollständig. Bei einzelnen Brennern sammelte sich allerdings das Oel in den wie Stosscondensatoren wirkenden Druckregulatoren, aber diese Schwierigkeit war leicht zu beheben. Als das Verfahren eingeführt wurde, gab man nur Kohlengas ab. Nachdem man dazu übergegangen war, dem Kohlengase 20 Proc. Wassergas beizumengen, unterliess man die Carburation in dem Gedanken, das Wassergas würde das Naphthalin in Suspension halten. Diese Erwartung wurde aber getäuscht. Um einmal ausgeschiedenes Naphthalin aufzulösen, braucht man naturgemäss ziemlich viel Oel. Wenn aber die Leitungen klar sind, genügt 1 Gall. Oel auf 166000 Cubikfuss Gas, um jede weitere Verstopfung zu verhüten. Der Petroleumnebel bleibt dem Gase erhalten in dem ganzen, über 90 engl. Meilen langen Rohrnetze. In den Wassertöpfen finden sich nur geringe Mengen öligen Condensates, das nach der Fabrik zurückgebracht und den zu vergasenden Kohlen beigemengt wird. (Gas World *1898.* 29, 716.) *bb*

Die Reinigung des Acetylens.

Von A. Stern.

Die schlimmste Verunreinigung des Acetylens ist der Phosphorwasserstoff, denn dieser greift Leitungen und Apparate an und giebt beim Verbrennen die so überaus lästigen und schädlichen Phosphorsäuredämpfe. Während es gelungen ist, alle anderen Verunreinigungen des neuen Gases zu entfernen, hat man dies beim Phosphorwasserstoff bisher noch nicht erreicht. Und doch ist ein brauchbares Verfahren nothwendig, weil genügend phosphorfreier Kalk und phosphorfreie Kohle ohne erhebliche Steigerung des Carbidpreises nicht beschafft werden können. Verf. bespricht die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Entfernung des Phosphorwasserstoffs. Pictet's[10]) Vorschlag, Chlorcalcium und Schwefelsäure bei —10°, ist für die Praxis und das Publicum ganz unbrauchbar. Brom, das Willgerodt[11]) empfohlen hat, ist zu theuer, greift Acetylen an und kann ausserdem ebensowenig wie das Quecksilberchlorid bei dem Verfahren von Berger und Reychler dem grossen Publicum an die Hand gegeben werden. Chlorkalk nach Lunge und Cederkreutz arbeitet gut im Laboratorium, hat sich aber in der Praxis nicht bewährt, weil er sich zu leicht selbst zersetzt und in noch unbekannter Weise gechlorte Acetylene erzeugt, die unangenehme Verbrennungsproducte liefern. Bildung von explosivem Chlorstickstoff bei ungenügender Entfernung des Ammoniaks hat Verf. allerdings nicht beobachtet. Bei Laboratoriumsversuchen giebt das Verfahren von Frank (D. R. P. 99490), bei dem das Acetylen am besten mit einer salzsauren concentrirten Lösung von Kupferchlorür behandelt wird, gute Resultate. Nach den Erfahrungen des Verf. kommt es aber in der Praxis vor, dass durch Ammoniak und Kalkflugstaub die Säure neutralisirt wird, so dass Acetylenkupfer gebildet wird und beim Oeffnen der Reiniger Explosionen eintreten. Diese Gefahr ist besonders deswegen gross, weil das sich allmälich absetzende Phosphorkupfer die Bildung von Acetylenkupfer fördert. Dagegen hat sich die von Ullmann vorgeschlagene Chromsäurelösung bewährt bei Versuchen im Grossen, die Verf. damit angestellt hat. Eine Einwirkung der Säure auf das Acetylen, insbesondere Bildung von Kohlenoxyd, hat Verf. gasanalytisch nicht nachweisen können. Verf. ist daher der Ansicht, dass die Frage nach der Entfernung des Phosphorwasserstoffes nunmehr gelöst sei. (Journ. Gasbeleucht. *1898.* 41, 749.) *bb*

Der Korkverschluss.

Von A. Gawalowski.

Da die Extractivstoffe der Korkmasse z. Th., wie z. B. das Cerin, in alkoholisch-ätherischer Flüssigkeit, z. Th., wie z. B. das Suberin, Kutin und die Phellonsäure in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind, so erklärt es sich, dass sowohl alkoholisch-ätherische Flüssigkeiten (z. B. Wein, Liqueure etc.), als auch alkalische Mineralwässer die Korkmasse angreifen und dadurch unter Zusammenschrumpfen des Korks selbst verunreinigt werden. Verf. empfiehlt, um solche Verunreinigungen zu vermeiden, die Korke je nach der Bestimmung mit alkoholisch-ätherischer bezw. alkalischer Lösung vorweg zu behandeln.

Nachträgliche Imprägnirung und Gerbung erhält die Korkmasse elastisch und besser dicht, als die übliche Präparation mit Paraffin. Auch kann man für andere Zwecke die Korkmasse mit Leimperontine oder Kautschuklösung präpariren, so dass dieselbe fast die guten Eigenschaften der Kautschukstopfen ohne deren Nachtheile hat. (Ztschr. ges. Kohlensäure-Ind. *1898.* 4, 462.) *η*

Die amerikanische Portlandcement-Industrie. Von Rob. W. Lesley. (Chem. Trade Journ. *1898.* 23, 354.)

[10]) Chem.-Ztg. *1898.* 22, 444; D. R. P. 97110.
[11]) D. chem. Ges. Ber. *1898.* 28, 2107.

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Extraction des Nickels aus seinen Erzen durch den Mond-Process.

Von Roberts-Austen.

Verf. beschreibt das Verfahren, Nickel mit Hülfe seiner flüchtigen Carbonylverbindung zu gewinnen, wie es in der Versuchsanlage Smethwick bei Birmingham ausgeübt wird. Das Ausgangsmaterial ist „gebessemerter Stein", das Endproduct käufliches Nickel von 99,8 Proc. Der Stein wird todtgeröstet, wonach er 35 Proc. Nickel, 42 Proc. Kupfer und ca. 2 Proc. Eisen enthält. Dann werden etwa $^2/_5$ des Kupfers durch Schwefelsäure extrahirt. Der Rückstand, der jetzt ca. 51 Proc. Nickel enthält, wird reducirt, wobei wohl das Kupfer, nicht aber das Eisen mit reducirt werden darf. Dies geschieht in einem mit Rippen versehenen Thurm mit mechanischer Rührvorrichtung durch Wassergas bei höchstens 300° C. Von diesem Thurm gelangt das Erz continuirlich in einen anderen, in welchem bei einer Temperatur von nicht über 100° C. durch Kohlenoxyd ein Theil des Nickels verflüchtigt wird; das Erz geht zwischen beiden Thürmen, Reductor und Verflüchtiger, hin und her, bis etwa 60 Proc. des Nickels als Carbonylverbindung verflüchtigt sind. Der dann verbleibende Rückstand, ungefähr $^1/_3$ des ursprünglichen Steins und diesem in der Zusammensetzung ähnlich, wird wieder in das erste Stadium des Betriebes zurückgeführt. Das Nickelcarbonyl kommt in einen Zersetzer, Thurm oder liegende Retorte, der auf 180° erhitzt wird. Hier hinterbleibt das Nickel, entweder auf dünnen Eisenplatten oder besser auf Stücken von gewöhnlichem Nickel, während das Kohlenoxyd in den Verflüchtiger zurückgeführt wird. Die Resultate sollen befriedigend sein und den Schluss zulassen, dass das Verfahren mit jedem anderen concurriren kann. (Chem. News *1898.* 78, 260.) *sp*

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom.

Von G. Bredig und F. Haber.

Die eingehenden Versuche der Verf. führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Bleikathoden verstäuben bei hohen Stromdichten in stark verdünnten Mineralsäuren. Ein kleiner Zusatz von Bichromat hebt die Verstäubung auf. 2. Bleikathoden zerstäuben besonders leicht in alkalischen Lösungen wechselnder Concentration. Der entstehende Bleistaub ist so fein vertheilt, dass er leicht chemisch verändert wird. In Kaliumcarbonat wird bei Zuführung von Luft und Kohlensäure direct Bleiweiss als Zerstäubungsproduct erhalten. Chromat und Chromoxydnatron heben die Verstäubung auf. 3. Die Zerstäubung bei der Elektrolyse in alkalischen Lösungen zeigen auch Kathoden aus Quecksilber, Zinn, Rose'schem Metall, Wismuth, Thallium, Arsen, Antimon. Sie bleibt aus bei den leicht schmelzbaren Metallen Cadmium und Zink und bei allen untersuchten schwer schmelzbaren Metallen (Kupfer, Silber, Aluminium, Platin, Palladium). 4. Die Zerstäubung bei der Elektrolyse in ganz verdünnten Säuren zeigen ausser Bleikathoden solche aus Wismuth und aus Rose'schem Metall. 5. Bei der Zerstäubung in alkalischen Lösungen dürfen Bildung einer Legirung zwischen Alkalimetall und Kathodenmetall und nachfolgende Zersetzung dieser Legirung durch Wasser als Zwischenphasen des Vorganges betrachtet werden. 6. Die Zerstäubungen in verdünnten Säuren sind zu unterscheiden von den Auflockerungserscheinungen, welche Platin-, Palladium- und Bleikathoden zeigen können. Eine Erklärung derselben ist bis jetzt nicht gefunden. (D. chem. Ges. Ber. *1898.* 31, 2741.) *s*

Der Le Sueur-Process für elektrolytische Erzeugung von Natriumhydroxyd und Chlor. Von Charles Lathrop Parsons. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1898.* 20, 868.)

Cowper-Coles' elektrolytischer Kreisprocess für die Behandlung strengflüssiger Erze. (Industries and Iron *1898.* 25, 492.)

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