

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. Februar 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 12.)

No. 4. Jahrgang XXIV.

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).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Elektrodenlose Vacuumröhrchen.

Von H. Pflaum.

Verf. verschafft sich dieselben in der Weise, dass er ein langes dünnwandiges Probirglas nahe der Mündung zu einer Capillare auszieht, dasselbe alsdann zum Theil mit Wasser füllt, dieses verdampft und die Capillare in dem Augenblicke abschmilzt, wo eben die letzten Wassertropfen am Boden sich zu verflüchtigen beginnen. Nach genügender Wiederabkühlung tauche man das Röhrchen in eine Kältemischung, womöglich in eine solche mit recht niedriger Temperatur, es ist dann so weit evacuirt, dass es am Transformatorpol hell leuchtet, bezw. Gasfluorescenz und Gasleuchten zeigt. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1899. 12, 286.)  $\eta$

### Dichtebestimmung für auf Wasser schwimmende Körper.

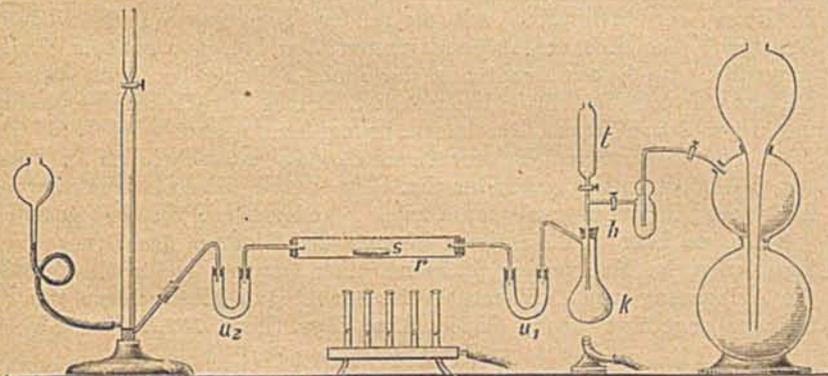
Von H. Rebenstorf.

Verf. zeigt, dass der bekannte Wasserverdrängungsapparat, welcher in Verbindung mit einer Waage eine rohe, aber recht anschauliche Bestimmung des spec. Gewichtes in Wasser untersinkender Körper etc. gestattet, in einfacher Weise auch für die Bestimmung des specif. Gewichtes schwimmender Körper Verwendung finden kann, wenn man nur nahe über dem Boden des Glasgefäßes einen kleinen Querbalken aus Holz recht fest einklemmt und unter demselben einen Faden hindurchzieht, an dem der Körper befestigt und in die Tiefe gezogen wird. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1899. 12, 286.)  $\eta$

### Vorlesungsversuch zum Gesetz der multiplen Proportionen.

Von F. Emich und F. Dörner.

Erhitzt man Bleisuperoxyd für sich, so zerfällt es in Sauerstoff und Bleioxyd, letzteres liefert beim Glühen im Chlorstrom unter Bildung von Bleichlorid dieselbe Menge Sauerstoff wie vorher. Dies kann mit dem der beistehenden Figur entsprechenden einfachen Apparate bequem demonstrirt werden.  $r$  ist ein schwer schmelzbares Glasrohr,  $s$  ein Porzellanschiffchen zur Aufnahme des Bleisuperoxydes (0,5–1 g), links eine Schiff'sche Stickstoffmessröhre, zunächst mit Natronlauge gefüllt, rechts ein Kohlensäureapparat. Das Chlor wird mittels Kaliumbichromat im Kölbchen  $k$  und dem Zufusstrichter  $t$  zu entnehmender Salzsäure erzeugt. Die U-Röhre  $u_1$  ist mit krystallisirtem Natriumsulfat (zur Absorption etwa bei der Chlorentwicklung mit übergehender Salzsäure), die U-Röhre  $u_2$  zur Absorption des überschüssigen Chlors mit unterschwefligsaurem Natrium zu füllen.



Nachdem die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure verdrängt worden ist, wird der Hahn  $h$  geschlossen und das Rohr  $s$  mit dem das Bleisuperoxyd enthaltenden Schiffchen zum Glühen erhitzt. Ist nach etwa 5 Minuten das Bleisuperoxyd zerlegt, so führt man den Sauerstoff mittels Kohlensäure in die mit Natronlauge zunächst gefüllte Messröhre über und liest das Volumen ab. Nun schliesst man  $h$  wieder, leitet etwa 15 Min. lang Chlor über das gebildete Bleioxyd, indem man Salzsäure aus  $t$  nach  $k$  fließen lässt, letzteres zugleich gelind erwärmend, und treibt den Sauerstoff wieder durch Kohlensäure in die Messröhre über. Es wird dieselbe Menge Sauerstoff erhalten wie das erste Mal. Die Resultate, welche bei dieser Versuchsanordnung erhalten werden, sind sehr genau. Ein etwaiger Gehalt des Bleisuperoxydes an Bleisilicat übt keinen Einfluss auf die Genauigkeit aus, ebenso wenig jene Veränderung, welche nach Walther Spring<sup>1)</sup> das Chlorblei bei sehr langem Erhitzen im Kohlendioxidstrom erleidet. (Ztschr. physikal. u. chem. Unterr. 1899. 12, 281.)  $\eta$

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1885. 18, 344.

## Ueber Reactionsgeschwindigkeiten.

Von Alexander de Hemptinne.

Zur genaueren Kenntniss des Einflusses, welchen das Lösungsmittel auf Reactionsgeschwindigkeiten ausübt, ist ein möglichst umfangreiches Beobachtungsmaterial erforderlich. Zu diesem Zwecke hat der Verf. die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Er schliesst seine Ausführungen mit den Worten: „In vielen Fällen ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reactionsgeschwindigkeiten kein rein physikalischer, welcher sich ausdrücken lässt durch die Viscosität der Flüssigkeit oder irgendwelche andere physikalische Eigenschaft, sondern es giebt neben diesen noch, wenn ich mich so ausdrücken darf, latente chemische Wirkungen.“ (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 35.)

Diese letzteren Erscheinungen würden also unter den umfangreichen Begriff der „katalytischen Reactionen“ zu subsumiren sein.  $n$

## Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

Von V. Rothmund.

Die schon von Ritter 1798 bemerkte Analogie zwischen der Volta'schen Spannungsreihe der Metalle mit ihrer Reihenfolge in der Verwandtschaft zum Sauerstoff wird in vorliegender Arbeit mit Hülfe der neueren Errungenschaften der physikalischen Chemie präziser formulirt und begründet. Dies ist mit Hülfe des neuerdings aufgestellten Begriffs der „Elektroaffinität“ oder Ionisirungstendenz möglich geworden. Zwar bedingt nicht die Lösungstension allein die Uebereinstimmung beider Reihen mit einander, sondern es kommen dazu noch die Unterschiede der Löslichkeit der Oxyde in Frage. Dass beide Reihen aber nicht stark von einander abweichen, ist dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Unterschiede in den Löslichkeiten klein sind gegen diejenigen in der Lösungstension. Rothmund weist am Schlusse seiner Ausführungen darauf hin, dass die Kenntniss der Gleichgewichtskonstanten chemischer Vorgänge von ziemlicher Wichtigkeit sei, da alsdann die Bestimmung der maximalen Arbeit, die ein Vorgang zu leisten vermag, ermöglicht ist. Man kann dann ganz analog den thermochemischen Gleichungen, welche die Wärmeänderungen beim Verlauf eines Vorganges angeben, „ergochemische“ Gleichungen hinschreiben, welche die mit dem Process verbundenen Aenderungen der freien Energie angeben. Ein System solcher Gleichungen vermag alsdann zu leisten, was man von den thermochemischen Gleichungen seiner Zeit erwartete, die Prognose für den Verlauf eines chemischen Vorganges. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 68.)  $n$

## Ueber feste Lösungen.

Von G. Bodländer.

Verf. war bereits in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> zu dem Schlusse gelangt, dass isomorphe Mischungen nicht als feste Lösungen aufzufassen seien. Diese Ansicht stützt er durch weitere Untersuchungen am Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol. Wären die aus Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol zu erhaltenden isomorphen Mischungen feste Lösungen, so müssten sie der von Beckmann aufgestellten Gleichung:  $C_1 - C_2 = \frac{m \cdot \Delta}{K}$  genügen.

In dieser bedeutet:  $C_1$  die Concentration des gelösten Stoffes in der festen Phase der Lösung,  $C_2$  die Concentration des gelösten Stoffes in der flüssigen Phase,  $m$  das Moleculargewicht des gelösten Stoffes,  $K$  die moleculare Schmelzpunktniedrigung und  $\Delta$  die beobachtete Schmelzpunktniedrigung des Lösungsmittels. Sind die letzteren beiden Grössen, die Concentration  $C_1$ , sowie das Verhältniss der Concentrationen  $C_2 : C_1$  gemessen, so lässt sich also das Moleculargewicht  $m$  des gelösten Stoffes berechnen. Nun ergeben aber die Messungen von Bruni<sup>3)</sup> nach der Beckmann'schen Gleichung als Moleculargewicht des Naphthalins  $m = 20,3 - 21,1$ , d. h. nur  $\frac{1}{6}$  des kleinsten möglichen Werthes = 128. Ebenso berechnet Verf. nach Messungen von Bruni und Küster<sup>4)</sup> für  $\beta$ -Naphthol  $m = 18,75 - 23,2$ , während das wirkliche Moleculargewicht des Naphthols = 144 ist. Verf. zieht daraus den Schluss, dass die Lösungsgesetze für isomorphe Mischungen keine Geltung haben. (Neues Jahrb. Mineral. 1899. 2, 181.)  $m$

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 317. Neues Jahrb. Mineral. 1898. 12, Beilagebl. I, 52.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 21. Gazz. chim. ital. 1898. 28, 2. Vol. 322.

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1895. 17, 357.

**Ueber die chemische Constitution der wässrigen Ammoniaklösung.**

Von D. Tommasi.

Die Frage, ob in einer wässrigen Lösung des Ammoniaks sich Ammoniumhydroxyd bildet, sie sich also wie die Lösung eines Alkali-hydrats verhält oder nicht, ist von Thomsen verneint worden. Seiner Ansicht schliesst sich Verf. auf Grund der Vergleichung der unter dieser Annahme berechneten und der beobachteten Bildungswärme der Lösung, sowie auf Grund der Beobachtungen Bouty's über das geringe Leitungsvermögen der Ammoniaklösung an. (L'Ind. électro-chim. 1899. 3, 119.) *n*

**Der Einfluss des Erhitzens auf die physikalischen Eigenschaften und die Mikrostructur von Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalte.**

Von Robert G. Morse.

Die Untersuchung soll Aufschluss geben, in welcher Weise die Reissfestigkeit, Elasticitätsgrenze und die Korngrösse eines reinen Stahls von mittlerem Kohlenstoffgehalte beeinflusst werden durch Erhitzung auf Temperaturen zwischen 500° und 1300° C. bei nachfolgender langsamer Abkühlung. Der Stahl hatte folgende Zusammensetzung: 0,343 Proc. C, 0,027 Proc. Si, 0,221 Proc. Mn, 0,0266 Proc. P, 0,0037 Proc. S. Die Stahlstäbe wurden in einer Eisenröhre zur Verhinderung von Oxydation im Gasofen 1/2—3 Std. auf die gewünschte Temperatur erhitzt, dann in Kalk eingebettet und langsam erkalten gelassen. Die Resultate sind in Curven zusammengestellt; ebenso sind Curven beim Abkühlen aufgenommen, um den kritischen Punkt festzulegen, welcher bei ungefähr 661° C. gefunden wurde. 26 mikrophotographische Aufnahmen zeigen die Vertheilung der Stahlbestandtheile. Die Korngrösse des Ferrits beträgt bei 500° 0,00024 qmm, bei 600° 0,00031, 700° 0,00023, 800° 0,00020, 900° 0,00015, 1000° 0,00026, 1100° 0,00029 und steigt bei 1200° auf 0,00093. Die Korngrösse der Proben vor der Behandlung betrug 0,00015 qmm. Die Abbildungen zeigen den Einfluss auf die Structur, wenn unmittelbar nach dem Erreichen der höchsten Temperatur abgekühlt wird, oder wenn längere Zeit die Erhitzung bei der Maximaltemperatur anhält. Unter denselben Verhältnissen wurde die Reissfestigkeit geprüft; dabei ergibt sich, dass die Curve bei 750° zu steigen beginnt, ihr Maximum bei 900° erreicht, dann wieder fällt bis 1200° und von da wieder steigt. Zum Schlusse vergleicht der Verf. seine Resultate mit denen von Stead und Sauveur. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., California Meet. 1899) *nn*

**Die Farben von erhitztem Stahl in ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Temperaturgraden.**

Von M. White und F. W. Taylor.

Die Temperaturgrade, welche den gewöhnlich als Temperaturmesser gebrauchten Stahlfarben entsprechen, weichen in Lehrbüchern und sonstigen Angaben so weit von einander ab, dass eine genaue Bestimmung mit einem zuverlässigen Instrumente nöthig war. Die Verf. benutzten zu diesem Zwecke das Le Chatelier'sche Pyrometer. H. M. Howe bestimmte die Temperatur der Farben vor längerer Zeit, wie folgt: Dunkelrothgluth 550—625° C., Kirschrothgluth 700°, Hellrothgluth 850°, Gelbgluth 950—1000°, Hellgelb 1050°, helles Glühen 1100°, Weissgluth 1150°. Da derartige Farbenbestimmungen je nach dem Auge, der Tageszeit, Beleuchtung etc. verschieden sind, so haben die Verf. die Messungen mit dem Le Chatelier-Pyrometer unter den verschiedensten Verhältnissen vorgenommen und geben für folgende Farben die nachstehenden (aus Fahrenheit-Graden umgerechneten) Temperaturen: Dunkelblutroth 550° C., Dunkelroth 583°, Dunkelkirschroth 606°, Mittelkirschroth 694°, starke Kirschrothgluth 762°, Orange (Lachsfarbig) 860°, Hellorange 917°, Gelb 1015°, Hellgelb 1096°, Weissgluth 1222°. (Eng. and Mining Journ. 1899. 68, 762.)

Die alten, von Plattner aufgestellten Zahlen sind im Ganzen etwas höher, nämlich: Anfangendes Glühen 525° C., Dunkelrothgluth 700°, anfangende Kirschrothgluth 800°, starke Kirschrothgluth 900°, völlige Kirschrothgluth 1000°, helles Glühen 1200°, Weissglühen 1300°, starke Weissgluth 1400°, blendende Weissgluth 1500 bis 1600°. *nn*

**Ueber die Natur der Seifenemulsionen.**

Von F. G. Donnan.

Verf. versucht den wohlbekannten Vorgang der Emulsionsbildung zwischen Fettölen und alkalischen Flüssigkeiten messend zu verfolgen. Aus einer geeignet construirten Pipette lässt man das untersuchte Oel in der wässrigen Lösung langsam ausfliessen und zählt die aufsteigenden Tropfen. Beginnt man mit reinem Wasser und steigt dann allmählich mit der Alkalicongcentration an, so nimmt die Tropfenzahl schnell zu, bis schliesslich ein continuirlicher Strahl ausfliesst. Dies zeigen folgende Versuchswerthe:

Concentration in Mol. pro 1 l:	Zahl der Tropfen:
0 —	88
0,0005	115
0,0008	213
0,001	306
0,0011	430
0,0013	Strömung.

Es wird gezeigt, dass die starke Veränderung der Grenzflächenspannung, welche die Erscheinung hervorruft, durch im Oel vorhandene freie Fett-

säure bedingt ist, welche die sofortige Seifenbildung veranlasst. Neutrales Oel, nach dem Neumeister'schen Verfahren hergestellt, zeigt keine wesentliche Vermehrung der Tropfenzahl mit der Alkalicongcentration. Von den Fettsäuren sind die niederen Glieder der Reihe unwirksam, und erst etwa von der Laurinsäure mit 12 Kohlenstoff-Atomen an ist die Herabsetzung der Oberflächenspannung merklich. Für die Erklärung der beobachteten Erscheinungen zieht Donnan die von Lord Rayleigh gegebene Theorie des Schäumens heran. Rayleigh kommt zu dem Schlusse, dass reine Flüssigkeiten nicht schäumen, dagegen bringen gewisse Verunreinigungen das Phänomen zu Stande, bei Wasser z. B. kleine Mengen Alkohol, Essigsäure, besonders aber Leim, Gelatine, Seife und Saponin. Die Annahme, dass eine Congcentration dieser die Oberflächenspannung erniedrigenden Zusätze in der Oberflächenschicht stattfindet, führt zur Skizzirung einer Theorie der Seifenemulsionen, welche sehr plausibel erscheint. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 42.) *n*

**Die elektrolytische Dissociation einiger Salze in Methyl- und Aethylalkohol, gemessen durch die Methode der Siedepunktserhöhung.**

Von Harry C. Jones.

Mit Hilfe einer sehr einfach abgeänderten Ausführungsform der Beckmann'schen Siedemethode bestimmt Verf. die moleculare Siedepunktserhöhung für einige von Methyl- und Aethylalkohol leicht lösliche Salze und kommt dabei zu den in der folgenden Tabelle angegebenen Resultaten für den Dissociationsgrad:

Substanz	Dissociation in:			
	Normalität der Lösung	Wasser Dielekt.-Const. 75,5—78,0	Methylalkohol Dielekt.-Const. 32,6—34,05	Aethylalkohol Dielekt.-Const. 25,7—26,0
		Proc.	Proc.	Proc.
KJ	0,1	88	52	25
NaJ	0,1	84	60	33
NH <sub>4</sub> J	0,1	—	50	—
KBr	0,1	86	50	—
NaBr	0,1	86	60	24
NH <sub>4</sub> Br	0,2	—	49	21
CH <sub>3</sub> COOK	0,1	83	36	16
CH <sub>3</sub> COONa	0,1	—	38	14
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	—	15	5

Der Zusammenhang von elektrolytischer Dissociation und Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels ist auffallend. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 114.) *n*

**Ueber die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck.**

Von G. Tammann.

Gänzlich unbekannt war bisher der Einfluss höherer Drucke von über 1000 at auf das Leitvermögen wässriger Lösungen. Diese Lücke sucht Tammann dadurch auszufüllen, dass er sowohl einen stark, als einen schwach dissociirten Körper (Chlornatrium und Essigsäure) auf die Veränderungen der Leitfähigkeit seiner wässrigen Lösungen bis zu Drucken von etwa 3600 at untersucht. Der Einfluss des Druckes auf die beiden Lösungen ist ein durchaus verschiedener. Bei der wenig dissociirten Essigsäure nimmt die Leitfähigkeit ziemlich schnell mit zunehmendem Druck zu, der Widerstand also ab, während der Widerstand einer Chlornatriumlösung zunächst ebenfalls abnimmt, um dann nach Passiren eines Minimums langsam wieder zu wachsen. Das Minimum verschiebt sich mit steigender Temperatur nach niederen Drucken. Die Leitfähigkeitsänderungen der Chlornatriumlösung sind wesentlich durch die Aenderung der Ionen-Reibung bedingt, während bei der schwach dissociirten Essigsäure noch eine beträchtliche Steigerung der Dissociation durch Druckvermehrung hervorgerufen wird, da die Dissociation selbst mit Volumenverminderung wahrscheinlich in Folge von Elektrostriction verbunden ist. Da durch Dissociationsänderung zahlreiche Reactionsgeschwindigkeiten chemischer Prozesse geändert werden, so kann z. B. in tiefen Meeren der Einfluss des Druckes auf Reactionen im Meerwasser schon merklich werden, wofür als Beispiel die Ablagerung von Calciumcarbonat nur bis zu Meerestiefen von ca. 5000 m angeführt wird. (Wied. Ann. Phys. Chem. 1899. 69, 767.) *n*

**Ueber die Ablenkbarkeit der Becquerel-Strahlen im magnetischen Felde.**

Von F. Giesel.

Nachdem Elster und Geitel vergeblich versucht hatten, eine mit der den Kathodenstrahlen vergleichbare Ablenkung der Becquerel-Strahlen durch magnetische Kräfte nachzuweisen, ist dies nunmehr Giesel im luftgefüllten Raume gelungen, und zwar mit Hilfe von äusserst wirksamen Radium- und Polonium-Präparaten. Wird der Fluorescenzschirm auf die Pole eines starken Elektromagneten gelegt und das radioactive Präparat zwischen die Pole gebracht, so weicht beim Erregen des Magneten der Lichtschein unter Bildung einer komatenschweifartigen Figur aus. Die Abweichung ändert mit dem Polwechsel ihre Richtung. Die beobachteten Erscheinungen zeigen zum Theil eine gewisse Aehnlichkeit mit der Beeinflussung der Aureole des Inductionsfunken zwischen Magnetpolen, so dass es nunmehr möglich erscheint, das Wesen dieser wunderbaren Strahlung näher zu ergründen. (Wiedem. Ann. Phys. Chem. 1899. 69, 834.) *n*

Zur Frage der Volumcontraction bei Lösungen. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1900. 38, 60.)

Zur Wasserdessillation. Von W. Marek. (Journ. prakt. Chem. 1899. 60, 582.)

Die Stereochemie des Stickstoffs. Von W. Marckwald. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3508.)

Zur Charakteristik stereoisomerer Ammoniumsalsze. Von Edgar Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3561.)

Functionen der *o*-Benzoylimido-Gruppe unter verschiedenen Bedingungen. Von Watson Smith. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1899. 18, 1085.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber die Wirkung sehr verdünnter Salpetersäure.

Von A. van Bijlert.

Während man bei Schwefelsäure weiss, dass Metallaufösungen bei verdünnter Säure und niedriger Temperatur unter Wasserstoffentwicklung erfolgt, bei höherer Concentration und Temperatur dagegen unter gleichzeitiger Oxydation des Wasserstoffs, findet man bei Salpetersäure gewöhnlich nur die letztere Wirkung erwähnt und die Säure stets als starkes Oxydationsmittel betrachtet. In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, dass auch verdünnte Salpetersäure bei niedriger Temperatur nicht oxydirend wirkt. Der Titer einer Ferrosalzlösung wird nicht geändert, Quecksilber wird von  $\frac{1}{15}$ -Salpetersäure auch in 24 Std. absolut nicht angegriffen, während sich Zink löst. Der Eintritt der Oxydationswirkung scheint an eine bestimmte Minimaltemperatur von etwas oberhalb 25° gebunden zu sein. Bei der Auflösung von Zink wird beobachtet, dass beträchtliche Ammoniakbildung, also sogar hydrogenirende, reducirende Wirkung auftritt. Um die beobachteten Erscheinungen plausibel zu machen, nimmt Verf. an, dass die oxydirende Wirkung durch das un-dissociirte Molecül  $\text{HNO}_3$  erfolgt, die nicht oxydirende oder gar reducirende Wirkung dagegen den in die Ionen  $\text{H}^+$  und  $\text{NO}_2^-$  dissociirten Molecülen zuzuschreiben ist, eine Annahme, die jedenfalls eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 103.) n

### Ueber die stabilen Hydrate des Manganchlorids oberhalb 0°.

Von H. M. Dawson und P. Williams.

Manganchlorid bildet oberhalb 0° mehrere Hydrate. Mit Hülfe dilatometrischer Messungen wird nachgewiesen, dass von 0—58° ein Hydrat  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ ) stabil ist, welches monoklin und mit  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  isomorph krystallisirt, von 58—198° ist die stabile Form ein Hydrat  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches bei der letzteren Temperatur in das anhydrische Salz übergeht. Ein zweites Tetrahydrat  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta$ ) krystallisirt ebenfalls monoklin, aber mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  isomorph und befindet sich bei allen angegebenen Temperaturen in einem labilen Zustande. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 59.) n

### Ueber die rasche Lösung von geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure.

Von H. Bornträger.

Um geglühtes Eisenoxyd in Salzsäure zu lösen, empfiehlt Verf. einen Zusatz von eisenfreiem Mangansuperoxyd; in dem entstehenden Chlor löst sich selbst stark geglühtes Eisenoxyd sehr leicht auf. Auffallender Weise zeigt Königswasser nicht dieselbe Wirkung wie Braunstein und Salzsäure, denn geglühtes Eisenoxyd wird von demselben nicht vollständig gelöst. (Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 774.)

Ob nicht an Stelle von Braunstein chloresaures Kalium angewendet werden kann? Zweifelsohne wäre es in manchen Fällen angenehmer, kein Mangan in die Lösung des Eisensalzes zu bekommen. st

### Ueber Rhodanatokobaltiake.

Von Jan v. Zawidzki.

Durch die Arbeit A. Werner's „Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen“<sup>5)</sup> sieht sich Verf. veranlasst, folgende Darstellungsweise der Rhodanatokobaltiake zu veröffentlichen: Es wurden 10 g Kobaltcarbonat in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, zu der neutralen Lösung 32 g Ammoniumrhodanat hinzugefügt und diese Lösung auf 200 ccm verdünnt. Je 10 ccm dieser Lösung wurden in kleine Drechsel'sche Waschflaschen eingebracht, mit verschiedenen Mengen einer 20-proc. Ammoniaklösung versetzt und durch dieses Gemisch Luft hindurchgesaugt. Schon beim Zusatz von 0,6 ccm Ammoniaklösung beobachtete man nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Durchlassen der Luft die Bildung eines grünen Niederschlages. Wurde aber die Menge des Ammoniaks auf 10 ccm erhöht, so bildete sich schon nach 10 Min. ein reichlicher Niederschlag, bestehend aus dunkelgrünen, schön ausgebildeten, mehrere mm langen Nadeln. Das erhaltene Rhodanatokobaltaminchlorid verliert sowohl an der Luft, wie in den meisten Lösungsmitteln Ammoniak und wandelt sich allmählich in ein röhliches amorphes Pulver um. (Ztschr. anorgan. Chem. 1899. 22, 422.)  $\delta$

<sup>5)</sup> Zeitsehr. anorg. Chem. 1899. 22, 91.

## 3. Organische Chemie.

### Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung.

Von Ed. Donath und Hugo Ditz.

In saurer, in der Regel wohl schwefelsaurer Lösung wirkt Kaliumpermanganat im Allgemeinen auf organische Substanzen schwächer ein, als in alkalischer Lösung. Schon bei grosser Verdünnung und gewöhnlicher Temperatur erfolgt in alkalischer Lösung zumeist eine Reduction des Permanganats, ohne eine weitere Spaltung des Molecüls der angewendeten organischen Substanz, wobei zumeist eine Methylgruppe oder irgend eine andere Kohlenwasserstoffkette des betreffenden Körpers zu Carboxyl oxydirt wird. Findet die Oxydation mit alkalischem Permanganat bei stärkerer Concentration, sowohl hinsichtlich des Alkalis als auch des Permanganats, und bei höherer Temperatur bezw. anhaltender Kochhitze statt, so wird man fast immer einen weitgehenden Abbau des organischen Molecüls und dabei in der weitaus grössten Anzahl von Fällen die Bildung von relativ grösseren Mengen von Oxalsäure neben anderen Substanzen constatiren können. Die Oxalsäure giebt von allen bekannten organischen Säuren bei Verbindung mit den Alkalien die grösste Wärmetönung, weshalb dem dritten thermochemischen Grundsätze Berthelot's entsprechend das Endproduct bei der Oxydation in alkalischer Lösung die Oxalsäure ist, zum Unterschiede von der Oxydation in schwefelsaurer Lösung, welche bis zur Bildung von Kohlensäure und Wasser fortschreiten kann. Die fetten Säuren dürften in der Mehrzahl der Fälle nach den bisherigen Beobachtungen bei der weitgehenden Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Oxalsäure geben. Auch scheint die Annahme berechtigt zu sein, dass Körper der aliphatischen Reihe mit mindestens zwei unmittelbar benachbarten Kohlenstoffketten in der Regel bei energischerer Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung nebst Anderem immer Oxalsäure liefern. Abweichend davon ist das Verhalten der aromatischen Substanzen. — Ferner werden Schwefelkohlenstoff und Thiophen durch 2-proc. alkalische Permanganatlösung schon in der Kälte angegriffen. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein und schreitet dann rascher fort. Durch vier Tage langes Schütteln von mit 5 Proc. Schwefelkohlenstoff versetztem Benzol mit alkalischer Permanganatlösung gelang es, den Schwefelkohlenstoffgehalt fast auf die Hälfte herabzusetzen. Der Eintritt der Reaction, wie diese selbst, wird bedeutend beschleunigt durch Zusatz ganz geringer Mengen gewisser energischer Reductionsmittel, welche alkalische Permanganatlösung unter Entwicklung einer grossen Wärmemenge reduciren, und es gelang den Verf., auf diese Weise den Schwefelkohlenstoffgehalt in einem Benzol, welches 5 Proc. davon enthielt, schon im Verlaufe einer Stunde auf ein Fünftel herabzusetzen. (Journ. prakt. Chem. 1899. 60, 566.)  $\delta$

### Erwiderung in Bezug auf Aethyldichloramin.

Von J. Tscherniac.

Die Erwiderung bezieht sich auf die vor Kurzem veröffentlichte Mittheilung H. Palomaa's „Zur Darstellung des Aethyldichloramins“<sup>6)</sup>. Bei genauer Befolgung der vom Verf. gegebenen Vorschrift erhält man an gereinigtem und destillirtem Dichloräthylamin etwas mehr, als das Gewicht des angewendeten trockenen und salmiakfreien Chlorhydrats, also ziemlich so viel, wie Palomaa nach seiner Arbeitsweise angiebt (105 Proc.). Wenn auch diese Ausbeute keine schlechte ist, entspricht sie doch nur etwa 75 Proc. der theoretischen, so dass an der Bildung von Nebenproducten in keinem Fall gezweifelt werden kann. — Was das Verhalten gegen Wasser betrifft, so hat Verf. schon vor vielen Jahren bemerkt, dass hierbei äusserliche Bedingungen maassgebend sind, und zwar ist es das Licht, auch das diffuse, welches die Hauptursache der Zersetzung ist, gleichgültig, ob Wasser zugegen ist oder nicht. Dem entsprechend bewahrt Verf. das trockene Dichloräthylamin in Flaschen von rothem Glase an einem kühlen und dunklen Orte auf und findet die Haltbarkeit sehr befriedigend. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3582.)  $\delta$

### Halogenderivate des Hexamethylentetramins, des Urotropins.<sup>7)</sup>

Von M. Höhnel.

Das Hexamethylentetramin  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  findet als Urotropin arzneiliche Verwendung, ebenso die Bromäthylverbindung desselben  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  als Bromalin. Versetzt man eine wässrige Auflösung des Hexamethylentetramins mit Bromwasser, so erhält man als schwefelgelben Niederschlag das von Legler bereits dargestellte Dibromid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{Br}_2$ . Verwendet man jedoch beide Componenten in Chloroformlösung und schüttelt kräftig um, so scheidet sich Hexamethylenperbromid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{Br}_4$  in orange-rothen, nadelförmigen Krystallen aus. — Hexamethylenaminbromäthylidibromid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  entsteht in gelben Krystallen, wenn man eine wässrige Bromalinlösung mit Bromwasser versetzt. Giesst man jedoch Bromalinlösung in eine überschüssige Bromlösung, so erhält man das Tetrabromid als rothbraunen, krystallinischen Niederschlag. Nach analogem Verfahren wurden vom Verf. noch dargestellt: Hexamethylenaminidiodid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{I}_2$ , ebenso das Perjodid und terner Hexa-

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 378.

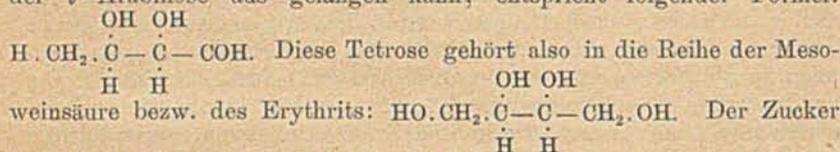
<sup>7)</sup> Vergl. vorläufige Mittheilung in Chem.-Ztg. 1898. 22, 624.

methylenaminjodmethylidjodid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{CH}_3\text{J}\cdot\text{J}_2$ . — Hexamethylenaminidjodidhydrojodid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{J}_2\cdot\text{HJ}$  wurde erhalten durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung in entsprechender Menge auf eine wässrige, mit Jodwasserstoffsäure angesäuerte Lösung der Base. Mit 50-proc. Weingeist und dann mit Aether ausgewaschen, bildet es schwarze, irisierende Blättchen. Die entsprechende Bromwasserstoffverbindung, analog erhalten, bildet rothbraune Blättchen. — Hexamethylenaminidjodidquecksilberjodid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{J}_2 + 2\text{HgJ}_2$ , sowie das analoge Doppelsalz mit Quecksilberchlorid entstehen bei der Mischung der entsprechenden alkoholischen Lösungen. — Hexamethylenaminchlorhydrat  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{CCl}_3\cdot\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Mischung concentrirter wässriger Lösungen der Componenten, aus Aetherchloroform umkrystallisirt in glänzenden Nadeln. Die Verbindung ist inzwischen den Höchster Farbwerken patentirt. Auch die analog zusammengesetzte Verbindung des Bromhydrates wurde dargestellt. (Arch. Pharm. 1899. 237, 692.)  $\delta$

### Abbau der *l*-Arabinose.

Von A. Wohl.

Die sterische Configuration derjenigen Tetrose, zu der man von der *l*-Arabinose aus gelangen kann, entspricht folgender Formel:



mag in Folge dessen als *l*-Erythrose bezeichnet werden. Bisher konnte die Tetrose selbst noch nicht krystallisirt erhalten werden, wenn es auch gelungen ist, Tetraacetyl-arabonsäurenitril durch Blausäure-Abspaltung in wohl charakterisirte Verbindungen der Tetrosereihe überzuführen. Die erhaltene Triacetyltetrose, welche vorzüglich als Ausgangssubstanz für den weiteren Abbau geeignet wäre, entsteht in zu geringer Menge, und die Geschwindigkeiten der Reaction, bei der sie entsteht, und der Reaction, durch die sie gespalten wird, sind wenig von einander verschieden, so dass trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute für die Weiterverarbeitung zu gering blieb. Beim Eindampfen der Lösung von *l*-Erythrose mit Ammoniumcarbonat im Vacuum wird eine süß schmeckende und bei 155° schmelzende Substanz erhalten, welche *l*-Dierythroseimid ist, entstanden aus 2 Mol. *l*-Erythrose und 1 Mol. Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3666.)  $\delta$

### *d*-Erythrose.

Von Otto Ruff.

Die Arbeit des Verf. ist im Wesentlichen eine Fortsetzung seiner früheren Versuche zum Abbau der Glukose<sup>8)</sup>. Verf. zeigt, wie man, von *d*-Arabonsäure ausgehend, in derselben Weise die *d*-Erythrose und *d*-Erythronsäure gewinnt. Die Bereitung des *d*-Erythrosesyrups aus den Oxydationsproducten des *d*-arabonsäuren Calciums geschah in derselben Weise, wie sie den Verf. bei der *d*-Arabinose zum Ziele geführt hatte. Verf. erhielt den Zucker durch Spaltung des Benzylphenylhydrazons mit Formaldehyd zwar nicht krystallisirt, aber seinen Eigenschaften und seiner Darstellungsweise zu Folge dürfte an seiner Reinheit kaum zu zweifeln sein. Die Reduction des Zuckers giebt nahezu quantitativ *z*-Erythrit. Die Oxydation mit Brom liefert *d*-Erythronsäure, eine einbasische Trioxybuttersäure. Ihre Isolirung gelang zuerst nur in Form ihres Brucin- und Strychnin-Salzes, die beide recht gut krystallisiren und sich am ehesten zum Nachweise der Säure eignen dürften. Aus dem Brucinsalz erhielt Verf. später ein Calcium- und Baryumsalz, sowie ein krystallisirtes Hydrazid und ein Lacton der Säure. Die bei der Oxydation der Fructose sich bildende Trioxybuttersäure von Börnstein und Herzfeld<sup>9)</sup> ist mit der *d*-Erythronsäure identisch. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3672.)  $\delta$

### Ueber Formaldehyd-

### oder Methylenderivate der Säuren der Zuckergruppe.

Von G. H. A. Clowes und B. Tollens.

Vor mehreren Jahren haben Tollens und seine Mitarbeiter die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf eine Reihe von mehrwerthigen Alkoholen und Säuren der Zuckergruppe untersucht und eine Anzahl von Methylenderivaten dieser Stoffe hergestellt. In vorliegender Arbeit sind die Resultate einer vervollständigenden Untersuchung auf diesem Gebiete veröffentlicht. Galaktosäure giebt mit Formaldehyd und Salzsäure Dimethylengalaktosäure  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_2)_2\text{O}_7$ . *d*-Mannonsäure liefert Monomethylen-*d*-mannonsäurelacton,  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_2)\text{O}_6$ . *l*-Mannonsäure liefert das antiloge<sup>10)</sup> Monomethylen-*l*-mannonsäurelacton,  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_2)\text{O}_6$ , sowie ein gleich zusammengesetztes, höher schmelzendes und schwächer drehendes Lacton. Reines *l*-Xylonsäurelacton, sowie einige Salze der *l*-Xylonsäure sind hergestellt worden; das Calciumsalz liefert mit

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 195; 1899. 23, 90.

<sup>9)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1885. 18, 3353.

<sup>10)</sup> Es möge der Gebrauch der Worte „antiloge“ und „Antilogie“ für die Beziehungen der zusammengehörenden, entgegengesetzt drehenden, asymmetrisch isomeren Körper, d. h. der optischen Antipoden als kurze Bezeichnung gestattet sein.

Formaldehyd und Salzsäure die Dimethylenxylonsäure  $\text{C}_5\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{O}_6$ . Von der Arabonsäure gelang es nicht mit Sicherheit, ein Methylenderivat zu erhalten. (Lieb. Ann. Chem. 1899. 310, 164.)  $\delta$

### Ueber die Activität der Oxybrenztraubensäure.

Von J. H. Abersson.

Die von Will 1891 beim Abbau der Cellulose gefundene Oxybrenztraubensäure schien der ihr zugeschriebenen Constitution nach kein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu besitzen. Das Präparat erwies sich aber gleichwohl als drehend, so dass hier ein Widerspruch gegen die Theorie der optischen Activität vorzuliegen schien. Diese Discrepanz konnte entweder von Verunreinigungen herrühren, oder aber von einer falschen Constitutionsbestimmung. — Abersson hat nun nach Will's Angaben Oxybrenztraubensäure hergestellt und durch Spaltung ihres Barytsalzes völlig rein erhalten; er zeigt nun, dass dieselbe zwar die von ihrem Entdecker angegebene Constitution, aber keine optische Activität besitzt. Damit ist der Widerspruch zwischen der van't Hoff'schen Theorie und der Erfahrung aufgehoben. (Ztschr. physikal. Chem. 1899. 31, 17.)  $n$

### Schwefligsäureester der aromatischen Reihe.

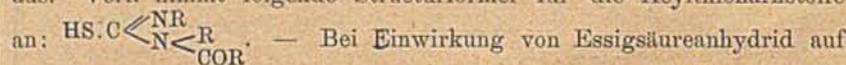
Von M. Georgescu.

Wie Verf. früher gezeigt hat<sup>11)</sup>, entstehen die Schwefligsäureester der aromatischen Reihe sehr leicht durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf die Phenole in schwach alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur. In vorliegender Arbeit geht Verf. näher auf die Reactionen ein; die erhaltenen Resultate fasst er, wie folgt, zusammen: 1. Das Benzolsulfonchlorid reagirt auf das Phenol-Hydroxyl in schwach alkalischer Lösung, wobei Ester entstehen, in denen das H des Hydroxyls durch  $\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt ist. 2. Diese Reaction ist allgemein, so dass das Benzolsulfonchlorid als Reagens für Phenole dienen oder zu deren Reinigung verwendet werden kann. 3. Das Benzolsulfonchlorid wirkt um so energischer, wenn in der Benzolgruppe das Phenol-Hydroxyl positiven Radicalen, wie z. B.  $\text{NH}_2$ , benachbart ist, die Reaction ist um so weniger energisch, wenn in der Nähe des Phenol-Hydroxyls negative Gruppen, wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ , und die Halogene sich befinden; so tritt die Reaction bei Mono- und Dinitrophenol nach einer gewissen Zeit ein, nicht aber bei Trinitrophenol. Die Reaction findet ebenso mit Phenolsäuren statt, aber nicht, wenn im Molecul ein Halogen oder die  $\text{NO}_2$ -Gruppe vorhanden ist; wenn im Molecul die  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthalten ist, verläuft die Reaction weit leichter als bei Phenolsäuren. 4. Bei den Amidophenolen tritt die Reaction zuerst bei  $\text{NH}_2$ , dann erst bei der OH-Gruppe ein; wenn mehrere  $\text{NH}_2$ -Gruppen vorhanden sind, werden mehrere H ersetzt durch Benzolsulfonchlorid, so dass beim Diamidophenol zuerst ein Körper entsteht, in dem 3 H der beiden  $\text{NH}_2$  durch ebenso viel  $\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt sind, und erst ein viertes Molecul  $\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt dann den Wasserstoff des Hydroxyls. Bei den Amidonaphtholen findet die Reaction nur beim OH statt, während  $\text{NH}_2$  nicht in Reaction tritt. — Auf Grund dieses Unterschiedes in der Reaction gegen Benzolsulfonchlorid kann man die Functionseigenschaften feststellen, welche jede Gruppe anderen gegenüber besitzt, wenn sie sich in demselben Molecul befinden. (Buletinul Soc. de Stiinta din Bucuresci 1899. 8, 668.)  $\beta$

### Ueber Acylderivate der aromatischen Thioharnstoffe; Isomerie und Constitution derselben.

Von A. Hegershoff.

Gelegentlich der Darstellung von Senfölen nach der Methode von E. A. Werner<sup>12)</sup> durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thioharnstoffe machte Verf. die Beobachtung einer Umsetzung, die man nach den Angaben von Werner nicht vermuthen konnte. Wurden die Versuchsbedingungen in der Weise abgeändert, dass Verf. den Thioharnstoff durch Erhitzen im Wasserbade auf etwa 80° in Essigsäureanhydrid löste und diese Lösung einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess, so erhielt Verf. in theilweise glatter Reaction die Monoacetylverbindungen der Thioharnstoffe. Ebenso wie Essigsäureanhydrid verhalten sich auch Propionsäure- und Isovaleriansäureanhydrid gegen Thioharnstoffe. Beim Vergleich dieser Acylderivate mit ihren Muttersubstanzen zeigten dieselben in ihrem Verhalten gegen Quecksilberoxyd und gegen Alkalihydroxyde eine grosse Verschiedenheit. Es tritt keine Entschwefelung ein, sondern Quecksilberoxyd wird gelöst, und nach kurzer Zeit fallen die schwerlöslichen Quecksilbersalze der betreffenden Acylverbindungen aus. — Ferner lösen sich die Acylderivate der Thioharnstoffe schon in einer sehr verdünnten wässrigen Lösung des Aetznatrons (15:1000) in der Kälte. Durch Säuren, selbst Kohlensäure, fallen die Substanzen aus ihren alkalischen Lösungen unverändert wieder aus. Verf. nimmt folgende Structurformel für die Acylthioharnstoffe an:



Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylthioharnstoff entsteht zuerst ein labiler Acetylphenylthioharnstoff,

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1891. 15, 92; D. chem. Ges. Ber. 1891. 24, 416.

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 1891. 15, 736.

welcher bei 139° schmilzt und wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt in den schon von Miquel<sup>13)</sup> aus Acetylsentöl und Anilin erhaltenen, bei 171° schmelzenden Acetylphenylthioharnstoff übergeht. Das Verhalten des zuerst sich bildenden labilen Körpers gegen Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung ist analog dem des Sulfoarbanilids. Quecksilbersulfid wird abgeschieden, und Acetylphenylharnstoff entsteht als Reactionsproduct. Das stabile Acetylderivat reagiert jedoch nicht mit Quecksilberoxyd. Gegen Alkali zeigen die Isomeren charakteristische Unterschiede. In Alkalilauge von der Verdünnung etwa 15:1000 lösen sie sich beide auf. Durch Zusatz von Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure fällt aber aus beiden Lösungen nur das stabile Acetylderivat wieder aus. Bei Anwendung stärkerer Alkalilösung (etwa 15:100) wird das labile Acetylderivat jedoch nicht gelöst. Der labile Körper geht ausser durch Erhitzen auch durch Einwirkung von Alkalien in den stabilen über. Das labile Acetylderivat  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  wäre nach seinem Verhalten Acetylphenylthiocarbamid, das stabile  $\text{HS} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  Acetylphenylisothiocarbamid zu benennen. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3649.)  $\delta$

### Ueber die Reduction der Benzylamincarbonensäuren.

Von Alfred Einhorn.

(Zweite Abhandlung.)

Während in der 1. Abhandlung<sup>14)</sup> die Vorgänge besprochen wurden, welche bei der Reduction einer *o*-substituirten Benzylamincarbonensäure stattfinden, werden in der vorliegenden Mittheilung zunächst über analoge Versuche mit den *p*-Säuren, nämlich der *p*-Benzylamincarbonensäure selbst und der *p*-Diäthylbenzylamincarbonensäure, und daran anschliessend über das Verhalten einer in der Seitenkette substituirten Carbonensäure des Benzylamins, der Phenylamidoessigsäure gegenüber Natrium und siedendem Amylalkohol berichtet. Lässt man auf die *p*-Diäthylbenzylamincarbonensäure oder auch auf die *p*-Benzylamincarbonensäure Natrium in siedender amylnalkoholischer Lösung einwirken, so findet keine Spaltung, sondern Hydrirung des aromatischen Kerns der Verbindungen statt, und man erhält in beiden Fällen zwei *cis-trans*-isomere hexahydrirte Säuren. Die Verhältnisse sind demnach denen ähnlich, die in der *o*-Reihe constatirt wurden; eine Abweichung findet nur insofern statt, als sich die Reaction in der *p*-Reihe ohne Abspaltung wesentlicher Mengen Stickstoff vollzieht, was in der *o*-Reihe nicht der Fall ist, wo gerade der Stickstoffverlust Veranlassung zur Bildung stickstofffreier Reactionsproducte giebt. Ganz abweichend von der *o*- und *p*-Benzylamincarbonensäure verhält sich die Phenylamidoessigsäure gegenüber dem Natrium in siedender amylnalkoholischer Lösung. Es findet nämlich, da das Carboxyl nicht im Benzolkern sitzt, in diesem Falle überhaupt keine Hydrirung statt, nichts desto weniger wird ein Theil der Säure doch verändert und geht in die Phenyl-*iso*-amylamidoessigsäure über. Letztere zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Benzyl-*iso*-amylamin. Die experimentellen Untersuchungen hat Verf. mit folgenden Herren unternommen: Reduction der *p*-Benzylamincarbonensäure mit Carl Ladisch, Reduction der *p*-Diäthylbenzylamincarbonensäure mit Stavros C. Papastavros; über die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Phenylamidoessigsäure und über die Butylbenzylamine mit H. Pfeiffer. (Lieb. Ann. Chem. 1899. 310, 189, 194, 205, 218, 225.)  $\delta$

### Ueber das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze.

Von W. Hentschel.

Der Verlauf der Verschmelzung des Indigblaus mit Kali stellt sich nach dem Verf. folgendermassen dar: Indigblau löst sich in concentrirter Kalilauge nur allmählich und erst beim Erhitzen und weiteren Concentriren. Wie Liebig und Fritzsche gezeigt haben, bildet sich dabei ein Reductionsproduct (nach Heumann und Bachofen Indoxyl) neben einem Oxydationsproduct, der Chrysanilsäure Liebig-Fritzsche's. Der Process läuft wahrscheinlich auf eine Hydrolyse hinaus. Erhitzt man die alkalische Schmelze auf Temperaturen von 200—300°, so tritt unter Entbindung von Wasserstoff zuerst Zerfall der Chrysanilsäure ein, während das Indoxyl selbst zu einer Zeit, wo die entstandene Anthranilsäure bereits sich zu spalten beginnt, noch erhalten bleibt. Die einzigen Nebenproducte während dieser Phase des Processes sind Wasserstoff und Kohlensäure. — Mit Natron wird eine viel lebhaftere Wirkung erzielt. Während die Kalischmelze noch bei 300° Indoxyl bestehen lässt, wurde ein Gemisch von 1 Th. Indigblau und 5 Th. trocken gepulvertem Natron schon bei längerem Erhitzen auf 200° bis auf Spuren von Indoxyl in Anthranilsäure übergeführt. Dagegen wirkt höchst concentrirte wässrige Natronlauge ebenso wenig lösend auf Indigo wie Kalilauge. Erhitzt man nach dem Verdampfen des Wassers auf 250° (Metallbadtemperatur), so enthält die Schmelze keine Spur von Indoxyl und Chrysanilsäure mehr. Das Product ist ziemlich reine Anthranilsäure. (Journ. prakt. Chem. 1899. 60, 577.)  $\delta$

### Ueberführung

von China-Alkaloiden in Derivate des  $\gamma$ -Phenylchinolins.

Von Wilhelm Koenigs.

Verf. hat das Apocinchen  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$  und Apocininen  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  als Derivate des  $\gamma$ -Phenylchinolins erkannt, welche Auffassung er näher be-

<sup>13)</sup> Bull. Soc. Chim. 1876. 2. Sér. 25, 252. <sup>14)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1898. 300, 156.

gründet; die früheren Angaben<sup>15)</sup> über die Zwischenproducte zwischen dem Apocinchen und dem zu Grunde liegenden Phenolchinolin  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  werden ergänzt. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 1.)  $\delta$

### Notiz über Harzöl.

Von G. Kraemer und A. Spilker.

Der aus Abietinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure sich ableitende Kohlenwasserstoff müsste die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$  haben, auf welche die von den Verf. für das Harzöl gefundenen Zahlen allerdings nur annähernd stimmen. Die Gewinnung des Harzöles aus Kolophonium ist ein keineswegs glatter Process, insofern ausser dem Harzöl und Kohlensäure sich noch Kohlenoxyd, brennbare Gase, hydrirte Benzole und wässrige Fettsäuren abspalten. Als Moleculargewicht wurde im Mittel 241,3 gefunden, während sich für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$  244 berechnet. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3614.)  $\delta$

### Bemerkung.<sup>16)</sup>

Von I. Kondakow und E. Lutschinin.

Die Verf. negiren keineswegs, dass Klages vor ihnen die Isomerisation des Dihydrocarbons in Carvenon durch Einwirkung von Ameisensäure veröffentlicht hat, bestehen aber nach wie vor darauf, dass fast vor 2 Jahren in allgemein gebräuchlicher und allen Fachgenossen verständlicher Weise von Kondakow und Gorbunow gesagt wurde, dass von ihnen das Verhalten von Dihydrocarvon, Carvenon und Carvon zu den organischen Säuren überhaupt untersucht wird, um die isomerisirende Wirkung derselben auf diese Verbindungen zu studiren. (Journ. prakt. Chem. 1900. 61, 63.)  $\delta$

Ueber naphthylirte Phenylendiamine. Von V. Merz u. H. Strasser. (Journ. prakt. Chem. 1899. 60, 545.)

Ueber eine neue Methode der Methylierung. Von Maurice Prudhomme. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>17)</sup> berichtet worden. (Mörit. scient. 1900. 4. Sér. 14, 73.)

Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethylanilin und Diäthylanilin. Von A. Michaelis und P. Schindler. (Lieb. Ann. Chem. 1899. 310, 137.)

Zur Kenntniss des Aethylenphenylhydrazins. Von M. Hirschmann. (Lieb. Ann. Chem. 1899. 310, 156.)

Ueber die moleculare Umlagerung des *o*-Aminophenyläthylcarbonates zu *o*-Oxyphenylurethan. Von James H. Ransom. (Amer. Chem. Journ. 1900. 23, 1.)

Ueber Methyl-*o*-anisidin, Methyl-*o*-aminophenol und dessen Oxydationsproduct (*N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon). Von Emil Diepolder. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3514.)

Zur Kenntniss einiger amidirter  $\alpha$ -Phenyl-Benzthiazolderivate. Von O. Kym. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3532.)

Ueber die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat und auf Acetamid. Von O. Kym. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3539.)

$\gamma$ -Oxycarbostyryl aus Anthranilsäure. Von H. Erdmann. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3570.)

Substituirte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen. Von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 23, 3573.)

Ueber den Abbau von Phenolen durch Bromirung. Von K. Auwers und O. Anselmino. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3587.)

Ueber die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf *as.o*-Xylenol. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3598.)

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylengruppe in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung enthalten. Von Wilhelm Koenigs. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3599.)

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. 24. Mitth. Ueber  $\epsilon$ -Lactone. Von Adolf Baeyer. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3619.)

Notizen über einige Anilide. Von F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und W. H. Hurtley. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3635.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Säuren der Fettsäurereihe, welche die Isopropylgruppe enthalten. Von J. Bredt und J. Kershaw. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3661.)

Studien über Cumarine. I. Ueber das Verhalten der Amidophenole gegen Acetessigester. Von H. v. Pechmann. II. Ueber das *p*-Dimethylamido- $\beta$ -methylcumarin und einige Homologe. Von H. v. Pechmann und Max Schaal. III. Ueber das *p*-Amido- $\beta$ -methylcumarin. Von H. v. Pechmann und Otto Schwarz. IV. Einwirkung von *m*-Amidophenol auf Acetessigester. Von H. v. Pechmann und Otto Schwarz. (D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 3681, 3690, 3696, 3699.)

## 4. Analytische Chemie.

Die gegenwärtig gebräuchlichen Methoden der Kupfer-Probe und -Analyse.

Von Titus Ulke.

Der Verf. giebt die auf einer der grössten Kupferhütten (in Amerika) üblichen Methoden an, sowohl trockene Proben, wie analytische, wie

<sup>15)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1893. 26, 713; 1894. 27, 900.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 20.

<sup>17)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 78.

sie täglich ausgeführt werden. Einige dieser Angaben mögen hier folgen: In Kupfer-Elektrolyten wird zunächst die freie Säure, der Kupfergehalt bestimmt; zur Ermittlung des Arsengehaltes versetzt man 10 ccm der Lösung mit etwas Ferrosulfat in Krystallen, giebt 20 ccm Salzsäure hinzu und destillirt zur Trockne. Das Destillat wird mit Natronlauge bis fast zur Neutralisation versetzt, dann Natriumbicarbonat und Stärkelösung hinzugegeben und das Arsen mit Jod titirt. Zeit der Operation 1 Stunde. Antimon wird aus 20 ccm der Lösung, nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im Niederschlag werden Arsen und Antimon durch starke Salzsäure geschieden, Antimon als Sulfid gefällt und im Gooch-Tiegel als  $Sb_2S_3$  oder, mit Salpetersäure oxydirt, als  $Sb_2O_4$  gewogen. Ausserdem wird noch der Eisen- und Chlorgehalt der Lauge bestimmt. — Zur Kupferbestimmung in Schwarzkupfer, Anoden etc. werden bei ungleichmässigem Material 20 g gelöst (sonst nur 1 g), und zwar je 1 g in 3 ccm Salpetersäure. Nach dem Verdünnen mit wenig Wasser giebt man 2 ccm Ammoniak und 3 ccm conc. Schwefelsäure hinzu, verdünnt auf 150 ccm und elektrolytirt (nach dem Verf. mit Beleuchtungsströmen unter Einschaltung von Lampen als Widerstand). In Kupfer-Schlacken der verschiedenen Prozesse wird das Kupfer titrimetrisch bestimmt, indem man 1 g in Salpetersäure löst, die Lösung abgiesst, den Rückstand mit wenig Schwefel- und Flusssäure behandelt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, mit Wasser aufnimmt, diese Lösung mit der ersten vereinigt, Eisen durch Ammoniak ausfällt und das Kupfer mit Cyankalium titirt. Dauer  $1\frac{1}{2}$  Std. Um Arsen in Kathodenkupfer und Kupfer für Drahtzieherei zu bestimmen, löst man 20 g in 75 ccm Salzsäure unter gleichzeitigem Zusatz von 75–100 ccm Eisenchloridlösung, destillirt und verfährt, wie oben. — Zur Kupferbestimmung in Raffinatkupfer schlägt man folgenden Weg ein: 30 g Kupfer, 30 g Kaliumchlorat, 50 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure werden gekocht, dann nochmals mit 20, 30, 50 ccm Salzsäure gekocht, die Lösung abgegossen, der Rückstand mit 2 g Kaliumchlorat gekocht. Nachdem beide Auszüge vereinigt sind, destillirt man die Lösung unter Nachsetzen von 30 ccm Salzsäure. Das Destillat behandelt man mit Schwefelwasserstoff und bestimmt Arsen colorimetrisch, indem man aus einer Bürette eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arsenigsaurem Natrium in eine Schwefelwasserstofflösung fliessen lässt, bis derselbe Farbenton erreicht ist. Dauer 1 bis 2 Std. Die von Aller stammende Methode zur Bestimmung von Arsen und Antimon ist ganz ähnlich, nur giebt man vor der Destillation des Arsens den Rückstand und 4 g des zu untersuchenden Kupfers mit in das Destilliergefäss. Nach der Destillation des Arsens übergiesst man den Rückstand mit 75 ccm conc. Zinkchloridlösung, destillirt jetzt das Antimon ab und bestimmt dasselbe im Destillat nach Behandlung mit Salzsäure, wie oben angegeben. — Zur trockenen Probe auf Gold und Silber in Anodenkupfer, Barren etc. löst man 1–2 Probir-Tons in Salpetersäure, filtrirt (nur auf einigen Hütten) das Gold ab, fällt das Silber mit Kochsalz, auch Bleiacetat und Schwefelsäure, lässt über Nacht stehen und filtrirt. Die Filter mit dem Gold und Chlorsilber werden in der Muffel, wie üblich, auf dem Ansiedescherben behandelt. Gewöhnlich wendet man nur den trockenen Weg, d. h. die übliche Ansiedemethode an. Zum Probiren der Raffinirschlacken schmilzt man mit genügend Flussmitteln und behandelt das erhaltene Kupferkorn mit Salpetersäure, wie vorher angegeben. — Die hier beschriebenen praktischen Methoden empfiehlt der Verf. zur allgemeinen Einführung auf den Kupferhütten. (Eng. and Mining Journ. 1899. 68, 728.) *nn*

### Probir-Gold und -Silber.

Von Cabell Whitehead.

Die Genauigkeit der Gold- und Silberprobe ist schliesslich begrenzt durch die Reinheit des benutzten Probir-Goldes und -Silbers. Zur Herstellung von absolut reinem Gold und Silber empfiehlt der Verf. folgendes Verfahren: 300 g Gold (oder weniger) werden ausgewalzt, in einem Glas Kolben mit der nöthigen Salzsäure übergossen, dann wird Salpetersäure nach und nach zugesetzt, bis Alles gelöst ist. Nun wird zur Vertreibung der Salpetersäure zur Trockne verdampft, einige ccm Bromwasserstoffsäure zum Rückstande gegeben und mit Wasser verdünnt, so dass nicht mehr als 10 g Gold auf 1,5 l Lösung kommen. Bei dieser Verdünnung scheidet sich erst das Chlorsilber aus, welches in concentrirter Goldlösung löslich ist. Die klar gewordene Flüssigkeit wird dann abgezogen und das Gold mit einem Strome von schwefliger Säure ausgefällt, wodurch Kupfer völlig vom Gold getrennt wird und doch keine neuen Unreinigkeiten eingeführt werden, wie durch Ferrosulfat und Aluminium. Der Goldniederschlag, welcher nur noch Spuren Silber enthält, wird nochmals ebenso behandelt, wie vorher, die Fällung des Goldes wird jetzt jedoch mit warmer concentrirter Oxalsäure vorgenommen. Platin wird aus der sauren Lösung ebenfalls nicht gefällt. Das gefällte Gold wird mit Säuren gewaschen und schliesslich mit Borax und Salpeter eingeschmolzen. Aeltere Methoden sind weniger umständlich, geben aber kein so reines Product. Zur Herstellung von reinem Silber benutzt die Münze jetzt die Elektrolyse. Fein-Silber (0,999) wird in Filtrirpapier und Tuch eingepackt und als Anode in einen Elektrolyten aus Silbernitrat mit 1 Proc. freier Salpetersäure eingehängt. Als Kathode

dient ein Blech aus reinem Silber. Das reine Silber scheidet sich in Krystallen ab, welche sich leicht waschen lassen; es wird ebenso eingeschmolzen, wie vorher das Gold. Früher wurde in den Münzen Fein-Silber in Salpetersäure gelöst, Gold setzte sich ab, das Silber wurde dann mit Salzsäure gefüllt und ausgewaschen. Das Chlorsilber liess man bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, um es körnig zu erhalten, kochte mit Königswasser aus (um Au,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$  zu entfernen) und reducirt mit Soda und etwas Salpeter. Die Elektrolyse liefert in einfacherer Weise ein reines Product. Man kann auch das gereinigte Chlorid mit Kalilauge und Milchzucker reduciren, was ebenfalls befriedigende Resultate giebt. (Eng. and Mining Journ. 1899. 68, 785.) *nn*

### Zur Untersuchung von Wachs.

Von A. Dlusski.

Aus einer grösseren Zahl Analysen von Wachs zieht Verf. den Schluss, dass die Verseifungszahl nach v. Hübl eine unerlässliche Probe ist, denn sie kann schon auf die Reinheit des Waxes und die Art der Verfälschung hinweisen. Schon 2 Proc. Ceresin oder Paraffin geben nach beendigter Verseifung eine trübe Flüssigkeit, in der Kügelchen der unverseiften Substanz schwimmen. Dieses Verhalten ist empfindlicher als eine Schlussfolgerung aus der v. Hübl'schen Zahl, besonders bei Wachsorten mit höherer Säure- und Aetherzahl. In der Praxis ergab es sich, dass mitunter die v. Hübl'sche Zahl von der Norm abwich, ohne dass Verfälschungen vorlagen. Auf den Markt kommt häufig ein Wachs, das in seiner Gewinnung vom gewöhnlichen abweicht, indem es aus den Cadavern von Bienen und der ihnen anhaftenden Wachs-theilchen ausgeschmolzen wurde. Es lassen sich aus diesem Material, welches billig ist, 3–10 Proc. Wachs gewinnen. Lagert das Material längere Zeit vor seiner Verarbeitung, so könnte die eintretende Fäulnis auf die Zusammensetzung des Waxes einen Einfluss ausüben. Ein Wachs dieser Herkunft gab bei der Analyse: Säurezahl 19,6, Aetherzahl 75,7, Verseifungszahl 95,2, Verhältniss 1:3,88. Dasselbe Wachs, durch Papier filtrirt, gab die Werthe 18,9 bezw. 77,35 bezw. 96,25 und die Verhältnisszahl 1:4,09. Eine andere unfiltrirte Wachsprobe ergab die Verhältnisszahl 1:3,81. Von 56 im Jahre 1897 untersuchten Proben waren 22 verfälscht, von 95 im Jahre 1898 aber nur 25. Die Fälschungen sind hauptsächlich Ceresin, 2 Mal Stearin, je 1 Mal Fett und Japanwachs. Das Carnaubawachs, welches dem Verf. zur Verfügung stand, hatte eine Säurezahl 4,2, Aetherzahl 71,75, Verseifungszahl 75,95 und die Verhältnisszahl 1:17,08. (Farmazett 1899. 7, 1307.) *a*

### Ueber Oxalsäurebestimmung in sauren Rübenblättern.

Von K. Bülow.

Da es bisher an einer brauchbaren Methode zur Bestimmung der Oxalsäure in Rübenblättern fehlt, hat Verf. die in der Literatur angegebenen Methoden zur Bestimmung der Oxalsäure in Pflanzenstoffen auf ihre Anwendbarkeit bezüglich der Rübenblätter geprüft. Als brauchbar erwies sich nur die Aether-Extractionsmethode von Schlösing, welche in folgender Weise ausgeführt wurde: 5 g Rübenblätter wurden in einer Reibschale mit 5 ccm einer 22-proc. Schwefelsäure versetzt, mit dem Pistill durchgeknetet und darauf unter fortgesetztem Verreiben 5–6 g Bimssteinpulver zugefügt, bis die vorher teigartige Masse krümelig und völlig trocken wurde. Das Gemisch wurde dann in ein beiderseitig offenes, unten etwas eingeschnürtes und mit einem Wattebausch verschlossenes ca. 14,5 cm langes Glasrohr von 2 cm lichter Weite gefüllt, Reibschale und Pistill mit Bimssteinpulver nachgespült und das Glasrohr oben ebenfalls mit einem Wattebausch verschlossen. Letzteres wurde dann in einen Extractionsapparat gebracht und der Inhalt desselben mit Aether ausgelaugt; vergleichende Versuche ergaben, dass eine 12-stündige Extraction ausreicht, um alle Oxalsäure in Lösung zu bringen. Nach Beendigung der Extraction wurde die ätherische Lösung mit ca. 50 ccm Wasser unterschichtet und der Aether bei niedriger Temperatur auf dem Wassertrockenschranke verdunstet. Es ist wichtig, die ätherische Lösung gleich mit Wasser zu unterschichten. Die wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade erhitzt, um die letzten Spuren des Aethers zu verjagen, filtrirt und das Filter möglichst schnell, ohne dass es erkaltet, mit heissem Wasser ausgewaschen. Das klare, weingelbe Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure wieder angesäuert und aus demselben die Oxalsäure heiss mit einer Lösung von essigsaurem Kalk gefällt. Das Calciumoxalat, das schön sandig krystallinisch, durch etwas mitgerissene organische Substanz leicht gefärbt, ausfiel, setzte sich schnell ab und wurde nach 12 Stunden filtrirt und wie gewöhnlich weiter behandelt. Die erhaltenen Resultate stimmten unter einander sehr gut überein; Verf. fand jedoch, dass dieselben zu hoch waren, da eine geringe Menge Schwefelsäure durch den Aether mit extrahirt worden war. Um diesen Fehler auszuschliessen, erwies es sich als nothwendig, den ersten Niederschlag von Calciumoxalat drei Mal in verdünnter Salzsäure zu lösen und wieder durch Neutralisiren mit Ammoniak auszufällen, jedes Mal abzufiltriren und gut auszuwaschen. Auf diese Weise wurde schliesslich ein Calciumoxyd erhalten, welches vollkommen frei von schwefelsaurem Kalk war; die Aether-Extractionsmethode nach Schlösing entspricht daher in der angeführten Modification allen berechtigten Anforderungen. Mit Hilfe

dieser Methode hat Verf. zunächst festgestellt, dass in den sauren, ungewaschenen Rübenblättern freie Oxalsäure nicht vorhanden ist, und es wird eine weitere Aufgabe sein, das Verhalten der Oxalsäure beim Waschen der sauren Rübenblätter festzustellen. Auch bei pflanzenphysiologischen Arbeiten wird die angegebene Methode gute Dienste leisten, da durch dieselbe, combinirt mit der Extraction der Pflanzentheile durch Wasser, ein Schluss auf die Art der Bindung der vorhandenen Oxalsäure gezogen werden kann. Durch Extraction der Pflanzentheile mit Aether ohne Zusatz von Schwefelsäure erhält man die etwa vorhandene freie Oxalsäure. Im wässrigen Auszuge sind die Alkalioxalate, und in dem unter Zusatz von Schwefelsäure gewonnenen Aetherextract wird die Gesamtmenge der Oxalsäure gefunden. Die Differenz aus der letzten und der Summe der ersten beiden Bestimmungen ergibt die Menge der an Kalk gebundenen Säure. (Journ. Landw. 1899. 47, 359.)

**Ueber Rübenanalyse.**

Von Nyssens.

Verf. nimmt eine heisse wässrige Extraction der „Rübensalbe“ vor (die eigentlich zu Pellet's kalter wässriger Digestion bestimmt ist) und findet die Resultate sicherer und richtiger, als die der kalten Digestion. (Bull. Ass. Chim. Belge 1900. 13, 495.)

**Einfluss des Bleiessig-Niederschlags bei Saftanalysen.**

Von Weisberg.

Verf. hat den Einfluss, den das Volumen des Niederschlags bei der Klärung von Rüben- und Roh-Säften mit 10 Vol.-Proc. Bleiessig auf das Polarisationsresultat ausübt, neuerdings bestimmt, da ihm Pellet's Angaben der Ergänzung bedürftig schienen; er fand, dass in diesen Fällen eine Correctur nicht erforderlich ist. (Bull. Ass. Chim. 1900. 17, 361.)

**Differenzen bei Rohzucker-Analysen.**

Einer ausführlichen Debatte im „Ostdeutschen Zweigvereine“ ist zu entnehmen, dass die Differenzen einzelner Handels-Chemiker unter sich und gegenüber dem Vereinslaboratorium neuerdings einen bedenklichen Grad erreicht haben („Differenzen von über 0,5 Proc. sind sehr häufig!“), so dass eine Reform, oder mindestens die Einführung von Schiedsanalysen rathsam erscheinen dürfte. (D. Zuckerind. 1900. 25, 92.)

Automatischer Apparat zur Pentosan-Bestimmung. Von Stanek. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1900. 24, 227.)

**5. Nahrungsmittel-Chemie.**

**Die Frucht des Zwerghollunders (Sambucus ebulus).**

Von P. Radulescu.

Neben Kermes und Schwarzkirschen wird in Rumänien meist der Saft der Beeren des Zwerghollunders zum Färben des Weines benutzt, während Verf. im Verlaufe von 9 Jahren nur 1 Mal eine Verfälschung mit Anilinfarbstoffen constatiren konnte. Die vorliegende Arbeit behandelt nun eingehender den Saft von Sambucus ebulus, der in Rumänien sehr weit verbreitet ist. Aus den in reifem Zustande dunkelrothen Beeren dieser Pflanze konnte Verf. 20—25 Proc. Oel (?) extrahiren. Verf. theilt die Analysen der reifen Beeren, des aus diesen gepressten frischen, sowie des vergohrenen Saftes mit. Dieser Hollunderwein zeigt folgende Werthe:

Spec. Gew. . . . .	1,014	Asche . . . . .	0,36 Proc.
Alkohol . . . . .	1,38 Proc.	Glycerin . . . . .	0,21 "
Extract . . . . .	3,40 "	Phosphorsäure . . . . .	0,17 "
Zucker . . . . .	0,40 "	Kali (K <sub>2</sub> O) . . . . .	0,151 "

Hierbei ist also nichts, was zur Charakterisirung des (übrigens nur in kleiner Menge dem Traubenweine zugesetzten) Hollunderweines dienen könnte. Dagegen beschreibt Verf. verschiedene für letzteren charakteristische Reactionen (mit Natronhydrat, Natriumbicarbonat, Zinnchlorür, Kupfersulfat, Brechweinstein, Bleioxyd, Zinkjodid, Mangansulfat). Interessant ist das Verhalten des Hollunderweines in spectroscopischer Hinsicht. Es findet eine vollständige Auslöschung der 6 Banden statt, wobei die rothe Bande zwischen 78—88 vollkommen unberührt bleibt; dies hat Verf. bei keinem anderen Pflanzenfarbstoff gefunden. (Bul. Soc. de Sciinte din Bucuresci 1899. 8, 636.)

**Somatose und ihre Verfälschung.**

Von M. Bjalobrsheski.

Nach einer Besprechung der physiologischen Wirkung des Eiweiss und von Peptonpräparaten und ihre Bedeutung für die Ernährung im Allgemeinen geht Verf. auf die Somatose-Bayer im Speciellen ein und führt Analysen derselben an. Neuerdings kommt in den Handel eine Somatose der „Fleischalbuminosenfabrik des Rudolph Rakowschczik“. (Der Fabrikationsort ist nicht genannt.) Packung und Etiquette sind der Bayer'schen Somatose sehr ähnlich, haben die Aufschrift: „Somatose, Ber. und Verk. sind v. d. Regier. bew.“ (welcher?), ferner: „bewilligt laut No. 1250 (No. welcher Behörde? Datum der Bewilligung fehlt). Die Etiquette hat die eigenthümlichen Druckfehler: ausschliesslich und Eiweisskörper. Die Analyse der beiden Präparate war folgende:

	Somatose (Bayer) Proc.	Somatose (Rakowschczik) Proc.
Wasser im Exsiccator bei 110° C. . . . .	4,27 / 9,00	6,07 / 8,94
Stickstoff (Gesammt-) . . . . .	12,68	2,76
Albumose . . . . .	79,31	—
Eiweiss, stickstoffhaltige Stoffe . . . . .	—	17,25
Pepton . . . . .	2,75	Spuren
Stärke . . . . .	—	54,28
Glykose . . . . .	—	0,60
Asche . . . . .	4,85	1,36
Gummi und Dextrin . . . . .	—	13,02
Löslichkeit in Wasser . . . . .	vollständig	18,77

Im löslichen Theile waren nur 5,75 Proc. Eiweiss vorhanden. Die Analyse der Somatose-Bayer ist mit der Analyse der angeführten Literatur fast gleich. Die Aschenanalyse zeigt:

	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,76	42,74	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,16
CaO . . . . .	5,51	11,31	Cl . . . . .	0,07
MgO . . . . .	28,64	5,46	SO <sub>3</sub> . . . . .	8,74
Na <sub>2</sub> O . . . . .	22,13	0,06	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,74	1,12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—
				10,83
				—
				—
				0,13
				12,97

Das Vorhandensein von Stärke im Präparat von Rakowschczik und die ziemlich verschiedene Zusammensetzung der Somatose-Bayer lassen das Präparat nicht als Surrogat bezeichnen, sondern dasselbe ist als Betrug anzusehen. Ueberdies enthält es eine grosse Zahl Coccen und Bacillen. (Farm. Journ. 1899. 21, 743.)

**Verfälschung der Muskatnüsse.**

Von Joseph Vanderplanken.

Es kommen neuerdings recht geschickt ausgeführte Fälschungen von Muskatnüssen in den Handel. Diese Nüsse werden hergestellt, indem man ein Gemisch von pulverisirten schlechten Nüssen mit irdigen Substanzen in eine Form presst. Beim Durchschneiden der gefälschten Nuss beobachtet man das Fehlen jeder vegetabilischen Structur, beim 3 Minuten langen Behandeln mit kochendem Wasser wird die Nuss weich und lässt sich zwischen den Fingern zerreiben; der Aschengehalt beträgt 11—18 Proc., bei der echten Nuss 2—3 Proc., auch sind die gefälschten Nüsse im Allgemeinen schwerer. (Ann. Pharm. 1900. 6, 1.)

**Analyse von künstlichen Muskatnüssen.**

Von F. Ranwez.

Verf. hat die von Vanderplanken (vorstehend) beschriebene Verfälschung der Muskatnüsse genauer untersucht. Die Grösse und äussere Form ähnelt sehr den natürlichen Nüssen, Geruch und Geschmack sind nicht ganz normal. Wenn auch die organoleptischen Eigenschaften hier im Stiche lassen, so genügt schon ein einfacher Schnitt durch die Nuss, namentlich unter dem Mikroskop, um die Fälschung zu entdecken. Reine (nicht mit weissem Pulver bestäubte) falsche Nüsse gaben bei der Analyse folgende Zahlen, gegenüber den echten Muskatnüssen (nach König):

	gefälschte Nüsse.	echte Nüsse.
Feuchtigkeit . . . . .	11,09	7,38
Asche . . . . .	11,34	2,70
Asche, in HCl unlöslich, SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,90	—
Muskatbutter (Aether-Extract) . . . . .	15,42	34,27
Aetherisches Oel . . . . .	1,76	3,05
Cellulose . . . . .	8,24	9,92

Verf. fand bei seinen Analysen von reinem Muskat folgende Werthe:

	3 Proben ganzer Nüsse.	3 Proben reinen Pulvers.
Feuchtigkeit . . . . .	15,53—14,54—15,47	8,59—9,09
Asche . . . . .	1,72—3,29—2,73	1,78—4,88
Butter . . . . .	31,38—33,40—37,62	39,60—32,02

Nach Allem liegt also eine recht minderwerthige Verfälschung vor. (Ann. Pharm. 1900. 6, 1.)

**6. Agricultur-Chemie.**

**Einfluss der Standweite auf die Ausbildung und die chemische Zusammensetzung der Pflanzen.**

Von C. von Seelhorst und Panactovic.

Die Untersuchungen der Verf. zeigen, welch bedeutenden Einfluss unter sonst gleichen Verhältnissen die Standweite einmal auf die Entwicklung der Pflanzen überhaupt und dann auf die Zusammensetzung der Pflanzentrockensubstanz ausübt. Besonders gross ist dieser Einfluss auf den Stickstoffgehalt des Korns. Aber auch der Aschengehalt im Ganzen und in den einzelnen untersuchten Bestandtheilen wird meist nicht unwesentlich beeinflusst. Somit ist wohl anzunehmen, dass der höhere Werth der Kornernten, welche auf gutem Boden gewonnen werden, nicht durch den grösseren Reichthum dieser an Pflanzennährstoffen bedingt ist, dass vielmehr neben diesem die grössere Standweite auf solchem Boden nicht unwesentlich zu dieser Qualitätsverbesserung beiträgt. (Journ. Landwirthsch. 1899. 47, 379.)

**Bakterien und Pflanzenentwicklung.**

Von Stoklasa.

Nach neueren Versuchen verlaufen bei Mikrobienmangel im Boden die Vorgänge im Pflanzenorganismus überhaupt nicht normal, und

scheint, dass Mikroben und vermuthlich gewisse Gattungen derselben zum Gedeihen aller höheren Pflanzen (durch Symbiose) nothwendig sind. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1900. 24, 222.)  $\lambda$

### Ueber den Einfluss von Chlorverbindungen etc. auf die Zusammensetzung und den Ertrag der Kartoffeln.

Von B. Sjollema.

Ausser den Fragen, ob die Stassfurter Rohsalze, wenn im Frühjahr angewendet, schädlich einwirken, und ob diese schädliche Wirkung den Chlorverbindungen, welche sie enthalten, zugeschrieben werden muss, giebt es verschiedene andere Fragen, Einfluss der Chlorverbindungen auf die Zusammensetzung der Kartoffeln, die Wirkungen anderer Nebensalze etc., deren nähere Untersuchung von Wichtigkeit ist. Verf. stellte daher in dieser Richtung Versuche an und fand, dass die Chloride eine deprimirende Wirkung auf den Stärkegehalt der Kartoffeln ausüben. Diesen nachtheiligen Einfluss bewirken sowohl Chlormagnesium und Chlornatrium als auch Chlorkalium. Diese drei Chloride der Stassfurter Rohsalze zeigen die genannte Wirkung in ungefähr gleich starkem Maasse. Bei einer Frühjahrsdüngung mit Chlorkalium (300 kg pro 1 ha) tritt die deprimirende Wirkung deutlich hervor, die Depression betrug ca. 2,5 Proc. Sehr stark ist die Depression bei Frühjahrsdüngung mit den Quantitäten von Chloriden, welche in ca. 1250 kg Kainit vorkommen. Die Depression war für die stärkereichen Sorten etwas höher als für die stärkerärmeren. Sowohl krautreiche Sorten als neue Sorten zeigten sich für Chloride sehr empfindlich. Die nachtheilige Wirkung der Stassfurter Rohsalze ist ausschliesslich den in denselben vorkommenden Chloriden zuzuschreiben. Eine Düngung mit schwefelsaurem Kalium bezw. Patentkalmagnesia auf Böden, welche für den Kartoffelbau einer Düngung mit Kali bedürften, hat auf den Stärkegehalt eher eine günstige als eine nachtheilige Wirkung. Durch Frühjahrsdüngung mit Chloriden steigt der Chlorgehalt der Knollen bedeutend; ein höherer Chlorgehalt der Knollen geht zusammen mit einem niedrigeren Stärkegehalt. Der Kaligehalt der Knollen ist ungefähr der gleiche bei Düngung mit Chlor enthaltenden Kalisalzen wie mit schwefelsaurem Kalium. Die Depression des Stärkegehaltes durch Düngung mit Chloriden ist theilweise eine Folge der höheren Wasseraufnahme der Knollen. Der Kaligehalt der Trockensubstanz der Chlorkartoffeln ist viel höher, als derjenige der schwefelsauren Kalium-Kartoffeln. Dieser höhere Gehalt ist gänzlich vorhanden in Form von Chlorkalium. Verf. nimmt an, dass die erhöhte Salzaufnahme (Chlorkalium) die Ursache des höheren Wassergehaltes der Knollen ist. Natron wird von den Kartoffelknollen nicht aufgenommen, sogar nicht bei Düngung mit grossen Quantitäten an Natronverbindungen. (Journ. Landwirthsch. 1899. 47, 305.)  $\omega$

### Russische Gersten.

Von Schönfeld.

Zur Untersuchung kamen 11 Gerstenproben der 1899er Ernte aus dem südwestlichen Russland, deren Qualität im Allgemeinen nicht befriedigte. Das Tausendkörnergewicht schwankte zwischen 38—48 g, das Hektolitergewicht zwischen 66 kg und 70 kg. Die Gerste war im Allgemeinen schlecht geputzt und durch Drusch beschädigt. Der Eiweissgehalt war relativ hoch, im niedrigsten Falle 11,5 Proc., im höchsten 13,5 Proc. Solche russische Gersten verlangen eine sehr vorsichtige Tennenbehandlung, vor Allem eine nur mässige Weiche. (Wochenschr. Brauerei 1900. 17, 1.)  $\varrho$

### Ueber den Blausäuregehalt der Wickensamen.

Von F. Bruyning und J. van Haarst.

Aus den Versuchen der Verf., welche die Samen zahlreicher Wickensorten mit Wasser anrührten, im Kohlensäurestrom destillirten und das Destillat in bekannter Weise auf Blausäure prüften, ergiebt sich, dass von *Vicia sativa* die Varietäten *dura*, *flor. alb.*, *Bernayer*, *Britannica*, ferner *Vicia canadensis*, *V. hirsuta*, *V. angustifolia* Blausäure enthalten, während diese Säure in den Samen von *Vicia narbonensis*, *V. cracca*, *V. agrigentina*, *V. biennis*, *V. disperma*, *V. pannonica* und *V. cassubica* nicht nachgewiesen werden konnte. Die gefundenen Blausäuremengen betragen pro 1 kg der Samen 0,0016 bis 0,054 g. Letztere beträchtlichen Mengen wurden in den Samen von *V. angustifolia* beobachtet. Die Verf. halten jedoch die in den Samen der Wicken vorhandenen Blausäuremengen für grösser als die gefundenen, da es nicht möglich ist, die Zersetzung der Blausäure in solch' verdünnten Lösungen vollständig zu verhindern. Die Verf. beabsichtigen, auch die Wickenpflanzen auf Blausäure zu untersuchen, da es bekannt ist, dass das Vieh Wicken nach dem Blühen derselben nicht als Futter mag. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1899. 18, 468.)  $\delta$

### Untersuchung kranker Rübensamen.

Von Komers.

Die Beobachtungen der Wiener Samen-Controlstation lassen eine solche Untersuchung als wünschenswerth und nothwendig erscheinen, da zahlreiche Samenproben als inficirt erkannt wurden, davon allein 18 Proc. mit *Phoma Betae*, dessen Mycelium oft in so tiefe Gewebe vordringt, dass selbst die Hiltner'sche Desinfection mit conc. Schwefelsäure erfolglos bleibt. (Centralbl. Zuckerind. 1900. 8, 339.)  $\lambda$

### Ueber eine Rübenkrankheit.

Von Vivien.

Diese 1899 in Frankreich mit Heftigkeit aufgetretene Krankheit wurde durch *Rhizoctonia violacea* verursacht und ist in Deutschland längst bekannt, während sie in Frankreich bisher nur recht selten beobachtet wurde. (Sucr. indigène 1900. 45, 35.)  $\lambda$

### Haltbarkeit des Melassefutters.

Von Stutzer.

Für diese ist, ausser richtiger Zusammensetzung und Mischung, auch genügende Abkühlung vor dem Einsacken von grösster Bedeutung; die gepackten Säcke über fünf hoch aufzustapeln, empfiehlt sich nicht. (D. Zucker-Ind. 1900. 25, 90.)  $\lambda$

Der Einfluss reiner Metalle auf Pflanzen. Von Edwin B. Copeland und Louis Kahlenberg. (Pharm. Rev. 1899. 17, 548.)

Ueber den Wasserverbrauch der Haferpflanze bei verschiedenem Wassergehalt und bei verschiedener Düngung des Bodens. Von C. v. Seelhorst. (Journ. Landwirthsch. 1899. 47, 369.)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Bericht der russischen Handelsgesellschaft mit Apothekerwaaren.

Von J. Walther.

In dem Bericht wird über Verfälschungen, Reactionen und Qualitäten einzelner Heilmittel und Chemikalien Mittheilung gemacht. Von *Acid. boricum* russischer Provenienz wird constatirt, dass es, was Aussehen und Voluminosität anbelangt, dem ausländischen nachsteht, seiner Reinheit wegen aber ausser Concurrenz ist. — Für *Acid. carbolicum crudum* verlangt die russische Pharmakopöe IV. einen Gehalt von 50 Proc. reiner Carbonsäure, bei der angeführten Probe aber werden Phenol und seine Homologen bestimmt. Zusätze von Soda oder Seife können nach der Bestimmung nicht erkannt werden. Die Titration des Phenols und der Kresole nach Smith giebt ungleiche Resultate: 39,7 und 33,23 Proc. ein und derselben Säure, die nach der Probe der Pharmakopöe 50 Proc. reiner Carbonsäure enthält. — Aether. Die Pharmakopöe verlangt, dass nur ein frisch abdestillirtes Product gebraucht werde; doch schon nach kurzer Zeit beginnt eine Zersetzung in Folge der Bildung von Wasserstoffsperoxyd. Verf. zeigte<sup>18)</sup>, dass das Rothwerden der Carbonsäure durch Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus dem Eisenoxydulgehalt der Glasgefässe und der Feuchtigkeit des Productes unter Luftzutritt herrührt. Dasselbe geht beim Aether vor sich, wobei sich Aldehyd bildet und der Aether die Jodkali-Reaction giebt. Nur durch völligen Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft kann dies verhindert werden, ein für die Praxis unmögliches Verlangen. Daher sollte für Aether die Jodkali-Reaction zugelassen werden. Aether für Narkosen wird in 50—100 g-Fläschchen gefüllt und dadurch vor Zersetzung bewahrt. Aloë. Nach den Vorschriften der Pharmakopöe soll kochendes Chloroform durch Aloë nicht gefärbt werden. Doch hat dieses nur eine Bedeutung für wasser- und alkoholfreies Chloroform. — Amygdalin. Die Anforderung der Pharmakopöe, dass Amygdalin mit verdünnter Schwefelsäure im Dampfbade nicht schwarz werden darf, ist ungenau, denn schon sehr wenig Schwefelsäure concentrirt sich beim Eindampfen und verkohlt den sich aus dem Glykosid abspaltenden Traubenzucker in der Wärme, in der Kälte tritt diese Erscheinung nicht ein. Diese Beobachtung wurde mit chemisch reinem Traubenzucker controlirt. Verf. tritt der Meinung Spasski's<sup>19)</sup> entgegen, dass *Aq. amygdal. am.* durch die Chlor-Reaction zu unterscheiden sei, ob es aus bitteren Mandeln, oder künstlich aus Benzaldehyd und Blausäure dargestellt wurde, da man bereits einen chlorfreien Benzaldehyd im Handel hat. — Die Angaben des Schmelzpunktes für *Atropin. sulfur.* sind in der Literatur verschieden, 178—183°, die russische Pharmakopöe giebt keinen an. Verf. fand den Schmelzpunkt einiger Proben *Atropin. sulfur.* bei 188—191°. Ferner verlangt die russische Pharmakopöe, dass die wässrige Lösung mit Aetznatron, im Ueberschuss zugesetzt, klar bleibt. Ein Muster hielt diese Probe nicht aus. Zwei Muster *Carmin*, die angeblich frei von Anilinfarben sein sollten, waren in Ammoniak fast unlöslich und enthielten Ponceau. — *Creolin* russischer Provenienz hat sich von ungenügender Qualität erwiesen. — *Gossypium depurat.* Eine rosa gefärbte Partie Watte erwies sich als mit Wasserblau gefärbt, ein Farbstoff, der gegen Ammoniak der Luft empfindlich ist. Die Mehrzahl der Wattedeuben verschiedener Fabriken waren zur Verdeckung der gelblichen Farbe gleichfalls blau gefärbt. Es wird die Frage aufgeworfen, ob diese technische Manipulation zu gestatten sei. — Die Reaction auf Reinheit von *Guajakol*, ein Klarbleiben der Mischung von 1 Vol. *Guajakol* und 2 Vol. *Glycerin*, hat nur eine Berechtigung, wenn letzteres das spec. Gewicht 1,25 hat. — *Ol. Jecoris Aselli*. Bemühungen, eine brauchbare Gütebestimmung ausfindig zu machen, hatten nicht Erfolg. Die *Jod-* und *Verseifungszahl* sind für andere Fette gute Kriterien, für den Leberthran haben sie aber weniger Bedeutung, da grosse Unterschiede gefunden wurden. Der farblose neufundländische Leberthran

<sup>18)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 47.

<sup>19)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 234.

giebt in Schwefelkohlenstoff gelöst mit conc. Schwefelsäure sogleich eine gelb-braune Färbung (ohne vorher violett zu werden), rauchende Salpetersäure ruft anfangs keine Veränderung hervor, ziemlich bald aber zeigt sich eine hellbraune Färbung. — Von *Ol. myristicae express.* verlangt die Pharmakopöe eine Löslichkeit in warmem Alkohol, keine der untersuchten Proben war ohne Hinterlassung eines mehr oder weniger grossen Rückstandes löslich. — Das jetzt angeblich häufige Vorkommen von Stärke im Opium konnte Verf. selten constatiren. — Phenacetin. Verf. macht die Beobachtung, dass Phenacetin mit Bromwasser eine rubinrothe Färbung giebt. Um einen Zusatz von Antifebrin im Phenacetin nachzuweisen, wurde 0,1 g in Wasser gelöst und Bromwasser zugesetzt. Nach einigen Minuten zeigte sich eine rubinrothe Färbung, welche nach 1/2 Std. ihre höchste Intensität erreichte. — Der Schmelzpunkt von jetzt im Handel vorkommendem Resorcin ist 110–111°, nicht 118°, wie die Pharmakopöe vorschreibt. Beobachtet wurde, dass Spartein. sulfur., mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz (1:24) befeuchtet, in einigen Minuten charakteristische sternförmige Krystalle giebt. — *Terebinthina larinica.*

	Säurezahl.	Versäufungszahl.	Aetherzahl.
In 9 Proben wurden gefunden:	66,44–72	86,44–117,9	16,48–46,83
	105,20	0	0
Verfälschte Proben hatten:	113,82	114,66	0,84
	99,46	104,45	4,99
	112,31	0	0

Eine Probe russisches gelbes Vaseline war alkalisch und mit der Anilinfarbe „Sudan“ gefärbt, was der Fabrikant zugab. — Für Veratrin schreibt die Pharmakopöe den Schmelzpunkt von 115° vor, untersuchte Muster zeigten aber 148 und 150°, was auch mit Literaturangaben stimmt. (*Farmazef 1899. 21, 621.*) a

### Ueber das Ranzigwerden der Fette und die rationelle Darstellung von Adeps benzoatus.

Von M. Bjalobrsheski.

Schmidt hat darauf hingewiesen, dass bei dem Ranzigwerden der Fette sich Aldehyd bildet, welcher durch Destilliren mit Wasserdämpfen zu isoliren und leicht erkennbar ist. Diese Reaction ist sehr empfindlich und wird schon da erhalten, wo die Rancidität durch Geschmack und Geruch noch nicht erkenntlich ist. Um das Fortschreiten der Rancidität zu studiren, schmolz Verf. je 5 g Schweinefett in geräumigen Reagensgläsern, setzte einige Tropfen fuchsinschweflige Säure unter tüchtigem Umschütteln hinzu und liess die Proben, dem Licht und der Luft ausgesetzt, stehen. Die Untersuchung ergab:

	Zahl der freien Säure.	Versäufungszahl.	Jodzahl.	Schmelzpunkt.	Geschmack und Geruch.	Aldehyd.
Ausgangsfett	3,92	196,8	52,09	43–44°	normal	—
Nach 4 Tagen	4,89	197,4	51,61	„	„	—
„ 7	5,21	197,6	50,72	„	„	—
„ 10	5,86	198,0	50,20	„	„	Spuren
„ 20	7,46	199,3	47,84	„	leicht ranzig	„

Hieraus geht hervor, dass zur Beurtheilung der Güte des Schweinefettes nicht die freie Säure, sondern die Anwesenheit von Aldehyd dienen muss. Weiter wurde Schweinefett eine Stunde lang einer Temperatur von 120° ausgesetzt und alsdann bei Licht und Luftzutritt aufbewahrt. Nach 13 Tagen waren bereits charakteristische Anzeichen der Rancidität und eine sehr intensive Reaction auf fuchsinschweflige Säure vorhanden, während bei Controlversuchen an nicht erhitztem Fett dasselbe vollständig frisch blieb. Hieraus folgert Verf., dass der Process des Ranzigwerdens ein chemischer ist, der bei Licht und Luft eintritt und nicht durch Mikroorganismen hervorgerufen wird. Unerklärlich bleibt dabei freilich der Umstand, dass antiseptische Mittel, wie Salicyl- und Benzoösäure, Phenol und Glycerin conservirende Wirkungen haben. Für die Pharmacie kommt nur die Benzoösäure in Betracht. Die russische Pharmakopöe schreibt vor, dass Schweinefett mit pulverisirtem Benzoëharz zu mischen sei, doch üben die Harzpartikelchen auf die Haut beim Einreiben eine unangenehm reizende Wirkung aus. Dieterich empfiehlt, 10 Th. Benzoëharz, 10 Th. wasserfreies Natriumsulfat und 100 Th. Fett zu erhitzen und dann zu filtriren. Die Wasserentziehung ist aber unnütz, da das Fett durch Papier oder Watte filtrirt wird. Nach diesen Methoden dargestelltes Adeps benzoatus, in kleinen Proben 1/2 Jahr dem Licht und der Luft ausgesetzt aufbewahrt, ergab, dass die Farbe verändert war, wobei aber ein ranziger Geruch nicht wahrgenommen wurde, theilweise wurde die Köttstorfer'sche Zahl grösser und die Jodzahl geringer gefunden, Aldehyd hatte sich aber nicht gebildet. Ferner wurde 1 Th. Benzoëharz mit 10 Th. Fett erhitzt und filtrirt (No. 1); der Harzrückstand nochmals mit 10 Th. Fett erhitzt und die unfiltrirte Mischung zum Versuch verwendet (No. 2); Benzoösäure wurde mit kaltem Fett, in demselben Verhältniss wie die Benzoösäure des Harzes, gemischt (No. 3) und (No. 4) dieselbe Mischung eine Stunde erhitzt. Die Proben wurden dem Licht und der Luft 6 Monate lang ausgesetzt und alsdann untersucht. Theilweise hatten die Proben ihre Farbe verändert. Was die Bildung von Aldehyd betrifft, so hatte No. 1 keine Spur, in No. 4 waren sehr geringe Spuren, in No. 3 verhältnissmässig mehr vorhanden, in No. 2 war nicht nur eine grosse Menge Aldehyd vorhanden, sondern auch ein sehr ranziger Geruch und Geschmack. Ferner machte Verf. die Beobachtung, dass 2 Proc. wasserfreier Aethylalkohol, dem Fett zugesetzt, dasselbe 30–35 Tage länger frisch erhielt. (*Farmazef 1899. 7, 1339.*) a

### Färbung einer Paste aus Zinkoxyd, Stärke und Resorcin.

Von A. Schneider und Becker.

Eine solche Paste, bei der als Salbenconstituens Paraffinsalbe diente, hatte sich beim Aufbewahren an der Oberfläche dunkelblau gefärbt. Die Untersuchung ergab, dass Ammoniakdämpfe die Färbung hervorgerufen hatten. Schüttelt man Resorcin in wässriger Lösung mit Zinkoxyd, so geht von letzterem ein Theil in Lösung, und das Filtrat giebt mit Ammoniak in einigen Minuten eine dunkle Blaufärbung. Aehnlich, aber schwächer wirken auch Magnesiumoxyd und Calciumoxyd. Der blaue Farbstoff lässt sich durch Aether, Essigäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol nicht ausschütteln. Verwandelt man ihn durch Zusatz von Säure in einen rothen Farbstoff, so lässt er sich durch Amylalkohol ausschütteln. Der gewonnene rothe Farbstoff zeigt das schillernde Aussehen der Theerfarbstoffe. Ebenso zeigen die sauren (rothen) und alkalischen (blauen) Lösungen im auffallenden und durchfallenden Lichte verschiedene Färbung. Der Farbenumschlag ist sehr empfindlich. (*Pharm. Central-H. 1900. 41, 17.*) s

### Ueber ein neues Guajakolpräparat.

Von Alfred Einhorn.

Wasserlösliche Guajakolverbindungen, welche im Organismus Guajakol abspalten, entstehen bei der Einwirkung der Chloracetylverbindung auf substituirte Ammoniake. Von den bisher auf diese Weise dargestellten Körpern erwies sich am geeignetsten für medicinische Verwendung das Chlorhydrat des Diäthylglykokoll-Guajakols  $C_6H_4 \begin{matrix} < OCH_3 \\ < O \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ ,

das von den Höchster Farbwerken unter dem Namen Guajasanol in den Handel gebracht wird. Dasselbe krystallisirt in weissen Prismen vom Schmelzp. 184°, die schwach nach Guajakol riechen, salzigen und bitteren Geschmack haben und sich in Wasser äusserst leicht lösen. Die wässrige Lösung reagirt gegen Lackmus neutral, Alkalicarbonate fallen daraus die freie Base als Oel. Die pharmakologische Prüfung durch Heinz ergab, dass das Salz ungiftig ist; im Harn treten nach innerer Darreichung reichliche Mengen freien Guajakols auf. Es wirkt selbst auf sehr empfindliche Schleimhäute und in 10-proc. Lösung nur schwach reizend, nicht ätzend oder pathologische Veränderungen hervorruhend. Es wirkt ferner leicht anästhesirend (doch ist diese Wirkung von kurzer Dauer), antiseptisch und desodorisirend. Die antiseptische Wirkung wurde eingehend untersucht von Buchner und Perutz. Danach tritt eine völlige Aufhebung des Bakterienwachstums erst bei Concentration 1:100 oder 1:50 ein. (*Münchener medicin. Wochenschr. 1900. 47, 10.*) sp

### Quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Blätter von Datura Stramonium, Hyoscyamus niger und Atropa Belladonna.

Von Ernst Schmidt.

Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: 10 g fein gepulverter und über Aetzkalk bis zum constanten Gewicht getrockneter Blätter übergiesst man in einem Kölbchen mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, schüttelt tüchtig um, setzt 10 ccm 10-proc. Natronlauge hinzu und lässt unter häufigem kräftigen Umschütteln 3 Stunden lang stehen. Dann wird die Mischung mit 10 ccm oder nöthigenfalls mit so viel Wasser versetzt, bis sich das Blätterpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach 1-stünd. Stehen werden 60 g (= 5 g der angewendeten Blätter) der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein getrocknetes Filter in ein Kölbchen filtrirt und davon etwa die Hälfte abdestillirt. Die in dem Kölbchen verbliebene, tief grün gefärbte Chloroform-Aetherlösung bringt man alsdann in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch drei Mal mit je 5 ccm Aether nach und schüttelt hierauf die vereinigten Flüssigkeiten mit 10 ccm  $\frac{n}{100}$ -Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nöthigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtrirt man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weissem Glase. Alsdann schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch drei Mal mit je 10 ccm Wasser aus, filtrirt auch diese Auszüge nach der Klärung durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesammte, vollständig farblose Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 ccm. Nach Zusatz von so viel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und von 5 Tropfen Jodeosinlösung (1:500 in Alkohol gelöst) lässt man hierauf so viel  $\frac{n}{100}$ -Kalilauge, nach jedem Zusatz die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere wässrige Schicht eine blassrothe Farbe angenommen hat. Durch Subtraction der zur Rücktitration gebrauchten ccm  $\frac{n}{100}$ -Kalilauge von 10 (der Zahl der angewendeten ccm  $\frac{n}{100}$ -Salzsäure) erhält man die Zahl von ccm  $\frac{n}{100}$ -Salzsäure, die zur Bindung der in 5 g trocknen Blättern enthaltenen Alkaloide erforderlich war. 1 ccm  $\frac{n}{100}$ -Salzsäure entspricht 0,00289 g Atropin oder Hyoscyamin. (*Apoth.-Ztg. 1900. 15, 13.*) s

Zur Darstellung von Liquor Ferri oxydati dialysati. Von E. Dieterich. (*Pharm. Ztg. 1900. 45, 64.*)

Das Sterilisiren von Verbandstoffen im Apothekenbetriebe. Von Ph. Ludewig. (*Pharm. Ztg. 1900. 45, 53.*)

Notiz über Asa foetida. Von J. M. Martin und C. G. Moor. (*The Analyst 1900. 25, 2.*)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Ueber die Verzuckerung der Stärke durch die Amylase des Malzes.

Von A. Fernbach.

Der Verf. stellte eine Reihe von Versuchen an, bei welchen der Einfluss von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure in verschiedenen Verdünnungen, sowie von sauren und neutralen Phosphaten auf die Verzuckerung der Stärke durch Diastase eingehend studirt wurde. Zu den Versuchen dienten sowohl reine Kartoffelstärke und lösliche Stärke, als auch Auszüge aus Luft- und Darmmalz. Es wird hauptsächlich darauf hingewiesen, dass man, wie aus den Versuchen des Verf. hervorgeht, in Beziehung auf die Verzuckerung einen fundamentalen Unterschied zwischen freier Säure und saurer Reaction machen muss. Freie Säuren sind völlig ungünstig auf die Wirkung der Amylase. Die Acidität ist nicht an die Gegenwart freier Säuren, sondern an saure Salze, insbesondere an saure Phosphate gebunden. Malzauszüge reagiren dem Methylorange gegenüber alkalisch, und diese Alkalinität ist an die Gegenwart neutraler Phosphate gebunden. Die günstigsten Bedingungen für die Wirkungen sind in einem Substrat gegeben, welches dem Methylorange gegenüber neutral reagirt. Die neutralen Phosphate hindern die Wirkung der Amylase, die sauren Phosphate begünstigen dieselbe. Der Einfluss der Säuren auf die Verzuckerung ist auf eine Umbildung der Phosphate zurückzuführen. (Sonderabdruck aus Ann. de la Brasserie et de la Distill., 1899.)

### Oxydation des Harns. — Die Phenole und das Indican.

Von S. Cotton.

Wird normaler Harn mit  $\frac{1}{20}$  seines Gewichts Salpetersäure destillirt, so condensirt sich in der ersten, nicht gekühlten Vorlage eine farblose Flüssigkeit, welche hauptsächlich Benzoësäure enthält. In den ferneren Vorlagen, welche gut gekühlt werden, verdichtet sich zugleich mit den Wasserdämpfen eine sehr flüchtige, gelbe, leicht in Aether übergehende Substanz von Phenolcharakter und saurer Function, welche Analogie mit Mononitrophenol aufweist, ohne damit identisch zu sein. — Der Destillationsrückstand hinterlässt auf dem Filter eine schwärzlich-braune, kohlige Masse, welche sich leicht in Alkalien löst und durch Säuren daraus wieder gefällt wird, mit starkem Stickstoffgehalt. Aether, Toluol oder Chloroform entziehen ihr einen violett-rothen Farbstoff, der aus Chloroform in gefärbten prismatischen Krystallen hinterbleibt. Dies ist das Oxydationsproduct des sogen. Harn-Indicans, welches offenbar mit dem gewöhnlichen Indican nicht verwandt ist. Um diesen Körper zu erhalten, muss der Luftzutritt während der Concentration möglichst abgehalten werden. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn das Gemisch von Harn und Salpetersäure auf 60 Proc. abdestillirt wird. (Les nouveaux remèdes 1900. 16, 1.)

### Zum Nachweise des Phenetidins im Harn.

Von G. Edlefsen.

Nach Müller tritt Phenetidin im Harn nach Darreichung von Phenacetin auf. Müller beschrieb zum Nachweis eine Methode, welche auf der Bildung des Azofarbstoffs mit Naphthol beruht. Dieser Nachweis misslang dem Verf. bei wiederholter Prüfung, und er nahm als Ursache an, dass das Phenetidin häufig nicht in freiem Zustande, sondern wohl nur als Aetherschwefelsäure sich finde. In der That gelang die Reaction dann nach vorherigem 2—3 Min. langen Kochen mit  $\frac{1}{4}$  Vol conc. Salzsäure. (Centralbl. inn. Med. 1900. 21, 2.)

### Ueber die Giftwirkung des normalen Harns.

Von C. Posner und M. Vertun.

Zu den Fehlerquellen bei dem Verfahren, durch welches Bouchard die Giftigkeit des Harnes feststellte, gehört u. a. die directe Einführung in die Blutbahn, weil diese auf rein physikalischem Wege schädigen kann. Es zeigte sich, dass auch durch subcutane Infusion ganz erhebliche Giftwirkungen erzielt werden, und es wurde daher dieser Weg zu den weiteren Versuchen eingeschlagen. Ferner wurden diese an weissen Mäusen angestellt, weil dieselben weniger als die von B. benutzten Kaninchen individuelle Verschiedenheiten aufweisen. Zu jedem Versuche dienten mehrere Thiere, welchen wechselnde Mengen des gleichen Harnes injicirt wurden. Schliesslich wurde die Concentration des Harnes in Betracht gezogen, und zwar die für die vorliegenden Betrachtungen wesentliche an osmotisch wirksamen Substanzen, gemessen durch die Gefrierpunktniedrigung. Die Toxicität des Harnes wurde nun einerseits mit der äquimolecularen Kochsalzlösungen verglichen, andererseits wurde der Harn so weit verdünnt, dass er dem Blute isotonisch wurde. Es ergab sich nach beiden Methoden übereinstimmend, dass der grösste Theil der Wirkung auf Wasserentziehung durch Osmose beruht, wie schon mehrfach vermuthet wurde. Doch schien noch eine, wenn auch geringe Differenz zu verbleiben, zu deren Erklärung der Gehalt an Kalisalzen genügen dürfte. Verschiedene Versuche anderer Autoren und solche der Verf. sprechen dafür, dass auch die wichtigste Form der Harnvergiftung, die Urämie, auf diese Weise zu erklären sei. Doch sprechen Versuche von Koranyi dagegen, dass diese Erkrankung in allen Fällen durch gesteigerte Concentration erklärt werden kann. (Berl. klin. Wochenschr. 1900. 37, 75.)

## Ueber die

### Entstehung des Hämoglobins und der rothen Blutkörperchen.

Von Ferrante Aporti.

Untersuchungen von Riva, Consigli und dem Verf. über den Einfluss intravenöser Eisen- und Arsen-Injectionen bei Anämischen haben ergeben, dass durch Eisen nur der Hämoglobingehalt, durch Arsen nur die Zahl der rothen Blutkörperchen gesteigert wird. Zur weiteren Bestätigung dieses Unabhängigkeitsverhältnisses wurden Versuche an Hunden gemacht, bei welchen Anämie künstlich durch gebaute Aderlässe erzeugt wurde. Nach solchen findet in der Regel wieder Steigerung des gesunkenen Hämoglobin- und Erythrocytengehaltes statt. Wird aber nur eisenfreie Nahrung gereicht, so wird der Hämoglobingehalt nur nach den ersten Aderlässen wieder ersetzt, dann nicht mehr. Wie zu erwarten war, ist alldann der besonders in der Leber aufgespeicherte Reservenvorrath der Organe an Eisen verbraucht. Dann konnten wieder wie am Menschen die Wirkungen von Eisen und Arsen getrennt constatirt werden. (Centralbl. inn. Med. 1900. 21, 42.)

### Ueber Färbekraft und Eisengehalt des menschlichen Blutes.

Von H. Rosin und S. Jellinek.

Das Jolles'sche Ferrometer ist nach den von verschiedenen Seiten vorliegenden Prüfungen als ein zuverlässiges Instrument zu betrachten. Die damit erhaltenen Resultate weichen aber vielfach von denen der Hämoglobinbestimmung nach Fleischl-Miescher ab. Es schien danach die Färbekraft des Blutes von seinem Eisengehalte nicht direct abhängig zu sein. Es wurden von den Verf. bei verschiedenen Blutkrankheiten der Eisengehalt nach Jolles, der sogen. Hämoglobingehalt und die Zahl der Blutkörperchen bestimmt. Die beobachteten, sehr wechselnden Schwankungen zwischen den hierbei gefundenen Werthen zeigen in der That eine ziemlich weitgehende Unabhängigkeit. Das Hämoglobinometer wird nicht nur durch das Hämoglobin beeinflusst, sondern auch durch die Farbstoffe des Serums, ferner durch die Pigmentschollen der rothen Blutkörperchen. Ein directer Vergleich zwischen Hämoglobin- und Eisengehalt ist auch schon darum misslich, weil letzterer bei den bisher in krystallinischem Zustande erhaltenen Hämoglobinpräparaten nicht constant ist. Dass der Eisengehalt, welchen das Ferrometer angiebt, keinen Schluss auf die Menge des Hämoglobins gestattet, geht besonders daraus hervor, dass der gefundene Werth mehrfach über dem lag, der berechnet werden kann, wenn selbst die gesammte färbende Kraft auf Hämoglobin bezogen wurde. In der That liegen auch schon in der Literatur Angaben vor, dass Eisen sich auch im Serum, in weissen Blutkörperchen, im Blutplasma, im Fibrin, und auch in den rothen Blutkörperchen noch in einer zweiten, farblosen Form findet. Für die Praxis ergiebt sich daraus, dass werthvolle Resultate wohl nur dann gewonnen werden können, wenn alle 3 hier benutzten Bestimmungsmethoden angewandt werden. (Ztschr. klin. Med. 1900. 39, 109.)

### Die Werthbestimmung des Tetanusantitoxins und seine Verwendung in der menschenärztlichen und thierärztlichen Praxis.

Von E. Behring.

Die Prüfung erfolgt ähnlich wie beim Diphtherieserum, indem zur gleichen Dosis eines Testgiftes von bekanntem Werthe wechselnde Mengen des zu prüfenden Serums bis zum Eintritt völliger Neutralisation, die durch Thierversuch leicht constatirt werden kann, zugefügt werden. Schwierigkeiten bereitet es, das Testgift in Lösungen stabil zu halten. Verf. glaubte, dies durch Zusatz von Conservierungsmitteln (Malachitgrün, Natriumphosphat und Toluol) erreicht zu haben, und giebt die Constanten des erzielten Testgifts No. V an; in einem Nachtrage muss er aber mittheilen, dass bei den Manipulationen, welche erforderlich waren, um dieses Testgift den Höchster Farbwerten zuzustellen, wieder eine Aenderung des Titors eintrat. — Tizzoni's Angaben über qualitative Verschiedenheit der Tetanusantitoxine konnten durch Versuche mit dessen Antitoxin in seinem Verhalten gegenüber Behring's wie Tizzoni's Toxin als unrichtig erwiesen werden. (D. med. Wochenschr. 1900. 26, 29.)

### Ueber die Heilwirkung der Röntgen-Strahlen auf Lupus.

Von J. M. Gimmel.

Die Wirkung von Röntgen-Strahlen auf lupuskrankes Gewebe ist heilend und die Einwirkung auch stärker als auf gesundes Gewebe. Die Stärke der Einwirkung ist proportional der Dauer der Belichtung und der Entfernung zwischen der Crookes'schen Röhre und der Haut. Die pathologisch-anatomische Veränderung besteht hauptsächlich im Absterben der Lupusknötchen. Die Verheilung der wunden Stellen geht von der Peripherie aus und ist sehr langsam. (Wratsch 1899. 20, 1462.)

Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodipins. Von L. Hesse. (Pharm. Central-H. 1900. 41, 1.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ueber das Ausschleudern von Mikroorganismen unter Zuhilfenahme von Fällungsmitteln.

Von H. Zikes.

Um in Flüssigkeiten, bei welchen nur eine ganz schwache Trübung oder ein äusserst geringer Bodensatz vorhanden ist, rasch etwa vorhandene

Fremdorganismen zu entdecken, pflegt man die Flora der Untersuchungsflüssigkeit durch Ausschleudern mittels einer Centrifuge auf ein kleineres Volumen zu häufen und dann erst zu mikroskopiren. Bei dieser Art der Concentrirung entgehen jedoch gerade die kleineren Formen und namentlich die beweglichen Bakterien der Beobachtung, weil nur ein äusserst geringer Antheil derselben thatsächlich niedergedrückt wird. Verf. suchte durch eine Combination des Schleuderns mit einer gleichzeitigen Fällung diesem Uebelstande abzuweichen. Er benutzt hierzu Aluminiumhydroxyd. Zur Herstellung des Fällungsmittels werden eisen- 9,48 g Alaun und andererseits 3,12 g Natriumcarbonat (sicc.) in je 200 ccm Wasser gelöst, sterilisirt und sodann zu gleichen Volumtheilen verwendet. Da die frei werdende Kohlensäure das Absitzen des Niederschlages behindert, so ist es zweckmässig, die Reaction in einer sterilen Epruvette vorzunehmen und erst nach völligem Entweichen der Kohlensäure auf etwa 15–20 ccm der Untersuchungsflüssigkeit 1 ccm der Aufschlammung zuzusetzen. Nach dem Ausschleudern wird die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit abgossen, letzterer in 1 ccm 1½-proc. Kalilauge gelöst und mikroskopirt. Verzichtet man darauf, die Keime weiter zu cultiviren, so kann auch etwas stärkere Lauge zur Auflösung benutzt werden. Vergleichende Versuche ergaben, dass aus Bier durch dieses Verfahren von Hefe 94, von Torula 92, Sarcina 99, Würzebakterien 88,7 Proc. niedergedrückt werden. Bei Wasser war das Ergebniss ein noch günstigeres. Die Intensität der Wirkung nimmt mit der Grösse der Organismen zu. (Allgem. Ztschr. f. Bierbr. u. Malzfabr. 1900. 28, 2.)

### Einwirkung von *Aspergillus niger* auf Raffinoselösungen.

Von Gillot.

Dieser Schimmelpilz scheidet ein Enzym aus, das Raffinose völlig invertirt, und verbrennt sie vollkommen unter intermediärer Bildung von Oxalsäure. (Bull. Ass. Belge Chim. 1900. 13, 496.)

Ueber die Bestimmungsmethoden der Luftfeuchtigkeit. Von S. N. Rosanow. (Dissert. Moskau. Wratsch 1899. 20, 1489.)

Die Bubonenpest. Studie über die Epidemie von Oporto im Jahre 1899. Serotherapie. Von A. Calmette und A. T. Salimbeni. (Ann. de l'Institut Pasteur 1899. 13, 865.)

Untersuchungen über die Aetiologie der Eiweissfäulniss. Von Bienstock. Ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ besprochen. (Arch. Hyg. 1899. 39, 335.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Neue Tellurgold-Vorkommnisse in Südaustralien.

Von A. Dieseldorff.

In dem kürzlich erschlossenen Goldfeld Worturpa, im Norden Südaustraliens, treten Gänge zu Tage, die aus Quarz, Kalkspath, Tellurnickel, Freigold bestehen und theilweise Schwefelkies, Kupferkies, sowie ein grünes Nickelmineral ( $Ni_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$ ) führen. Das Gold findet sich hauptsächlich im Tellurnickel ( $Ni_2Te_3$ ) und im Kupferkies. Der Goldgehalt beträgt im Durchschnitt 750 g pro 1 t. (Ztschr. prakt. Geologie 1899, Heft 12.)

### Platin in Alaska.

Bis jetzt war Russland das einzige Land, welches Platin in grossen Mengen lieferte. Neuerdings hat man die Entdeckung gemacht, dass in Alaska am Yukon-Flusse der Sand ziemlich grosse Mengen Platin enthalte. Angeblich sind für ca. M 3072 Platin und M 400 Gold in der Tonne Sand enthalten (?? D. Ref.). Das Vorkommen von Platin in Goldsanden ist nicht ungewöhnlich; so treten nicht unbedeutliche Mengen Platin in den Goldseifen des Canca-Thales in Columbien, ebenso auf den secundären Lagerstätten in der westlichen Küsten-Cordilliere von Columbien auf. Die Eingeborenen halten den als „Jagna“ bezeichneten schweren, beim Waschen erhaltenen Sand, welcher grösstentheils aus Magnetstein besteht und das Platin enthält, für werthlos und werfen ihn weg. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 26.)

Die columbischen Seifen sind in den letzten Jahren in Folge des hohen Preises des Platins wieder betrieben worden und haben jährlich mehr als 300 kg geliefert.

## 12. Technologie.

### Calciumcarbidfabrikation in Spanien.

Von Enrique Alexandre.

Die schlechte Finanzlage Spaniens bezw. die hohen Coursverluste beim Import, neben dem hohen Eingangszoll, der auf Carbid recht, begünstigen die Fabrikation von Carbid in jenem Lande ganz ausserordentlich. Aus Frankreich bezogen kostet die Tonne 710 Pes., davon 110 für Coursverlust und 137 für Zoll (1 Peseta = 81 Pf.). Die Erzeugungskosten in Spanien calculirt Verf. auf 140 Pes.; bei einem Verkaufspreis von 500 Pes. pro 1 t Carbid würde Acetylenlicht mit allen anderen Beleuchtungsarten concurriren können, und selbst bei einer Verzwanzigfachung der Production, die für Mitte Juli d. J. auf 5000 t Carbid pro Tag zu veranschlagen sein wird, brauchte dieser Verkaufspreis nicht herabgesetzt zu werden. In Spanien kostet Steinkohlengas 0,25–0,40 Pes. (1 cbm?), Petroleum 0,75–1 Pes. pro 1 l, elektrisches

<sup>27)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 383.

Licht etwa 0,90 Pes. pro 1 K.W. Insbesondere dürfte Petroleum durch Acetylenlicht vollständig verdrängt werden, da letzteres heute schon billiger ist. — Eine überschlägige Rentabilitätsberechnung, die Verf. für die Anlage von Carbidwerken in Spanien anstellt, lässt die Gründung solcher Werke als überaus verlockend erscheinen. (Das Acetylen 1899. 3, 121.)

Da es an verfügbaren Wasserkraften in der Nähe von Hafenplätzen nicht fehlt, so dürfte das Calciumcarbid für Spanien ein Haupt-Exportartikel werden.

### Rübenzucker-Industrie in Spanien.

Von Wolfien.

Persönlicher Einsichtnahme gemäss warnt Verf. deutsche Maschinenfabriken, Fabrikanten und Capitalisten vor der Betheiligung an spanischen Rübenzuckerfabriken, da es in Spanien, von den völlig zerrütteten allgemeinen Verhältnissen ganz abgesehen, an der gesunden Grundlage der Industrie gänzlich fehlt, nämlich an gedeihlicher und fortschrittlicher Landwirtschaft, an fleissiger ackerbaureibender Bevölkerung und an geeignetem Klima. (D. Zuckerind. 1900. 25, 90.)

### Zucker-Industrie in Cuba.

Von Paasche.

Verf. glaubt auf Grund eigener Anschauung, dass die entsetzlichen Verwüstungen der Insel und die unsicheren politischen Zustände ihr vor 4–5 Jahren kaum gestatten werden, die alte Productionsziffer wieder zu erreichen, geschweige denn zu überschreiten, falls nicht durch eine Einverleibung Cubas der aussergewöhnliche Anreiz des amerikanischen Schutzzolles fördernd eingreift. (D. Zucker-Ind. 1900. 25, 43.)

### Zusammensetzung der Diffusionsäfte 1898/99.

Von Andrlík, Urban und Stanek.

In 100 Th. Trockensubstanz wurden im Minimum und Maximum gefunden: Gesamtstickstoff 0,612, 1,313; Eiweissstickstoff 0,170, 0,407; Nitratstickstoff 0,006, 0,026; Ammoniakstickstoff (durch phosphorwolframsaures Natrium) 0,056, 0,166; Stickstoff im Ganzen (durch phosphorwolframsaures Natrium) 0,120, 0,596; Differenz der beiden vorigen Werthe 0,006, 0,488; Stickstoff als Amidosäuren 0,161, 0,436; Amid- + Ammoniakstickstoff nach Schulze 0,048, 0,182; Oxalsäure 0,14, 0,99; kohlen-saure Asche 2,75, 4,17;  $K_2O$  1,15, 1,79;  $Na_2O$  0,09, 0,19;  $CaO$  0,03, 0,17;  $MgO$  0,23, 0,43;  $Fe_2O_3$  +  $Al_2O_3$  0,03, 0,08; in Salzsäure unlösliches 0,04, 0,13;  $P_2O_5$  0,34, 0,64;  $SO_3$  0,16, 0,28;  $Cl$  0,05, 0,13. — In 100 Th. Asche wurde gefunden in derselben Reihenfolge: 40,92, 45,29; 2,95, 6,34; 0,61, 5,38; 8,28, 11,35; 0,78, 2,59; 0,94, 3,70; 10,09, 16,77; 4,77, 7,79; 1,87, 3,67;  $CO_2$  (durch Titration der wässrigen Lösung) 13,45, 18,61. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1900. 24, 205.)

### Dünnsäfte 1898/99 und ihr Verhalten beim Eindampfen.

Von Andrlík und Urban.

Die Verf. nahmen eine grosse Anzahl Analysen vor und untersuchten besonders den Alkalitätsverlust beim Eindampfen; dieser kann ein vollständiger sein, falls die Alkalität nur von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat herrührte, anderenfalls ist er, je nach dem Vorhandensein von Ammoniak, ein mehr oder weniger grosser. Neben dem Ammoniak entweicht Kohlensäure, und bei übersaturirten Säften in mehr als äquivalenter Menge. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1900. 24, 212.)

### Reinigung der Melasse.

Von Fuhrmann.

Die Reinigung der Melasse, die Verf. speciell zwecks ihrer Benutzung zur Presshefe-Fabrikation vorschlägt, besteht in einer Behandlung der beliebig verdünnten, ca. 70° heissen Lösung mit Alaun. (D. Zuckerind. 1900. 25, 112.)

Das Reinigen von Honig bezw. Zuckersyrup mit Alaun beschreiben schon Dioskorides bezw. die arabischen Raffineure Egyptens um das Jahr 700; eine so beehrte Erfindung verdient daher in der That das 1898 ertheilte D. R. P.!!

Die Reinigung des Acetylens. (Eng. and Min. Journ. 1899. 68, 753.)

Die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände. Von D. Holde. (Chem. Revue Fett- u. Harz-Ind. 1900. 7, 2.)

Die Abraham'schen Sandfilter. Von Niessen. (D. Zuckerind. 1900. 25, 105.)

Continuirliche Saturation. Von Naudet. (Sucr. indigène 1900. 55, 66.)

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Ueber Versuche, feinkörniges Eisenerz für den Hochofen und den Siemens-Martin-Stahlprocess zu briquetiren.

Klein hat auf Veranlassung der Nadeshdinski Stahlgiesserei und Walzwerk im Bogoslawski'schen Bergbezirk nachstehende Versuche ausgeführt. Der Zweck des Briquetirens sollte sein, das feinkörnige Erz auch für den Hochofenbetrieb nutzbar zu machen und beim Stahlschmelzen den Schrott durch Briquettes aus Erz, Kohle und Kalk zu ersetzen. Für jedes Erz je nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften (ob basischen oder sauren Charakters) muss die Mischung verschieden sein. Der Kohlezusatz muss so sein, dass der theoretisch berechnete Maximalgehalt zur Verwandlung des Gesamtsauerstoffs des Erzes in Kohlenoxyd nicht erreicht wird, so dass ein Theil der Sauerstoffverbindungen des Erzes der Reduction entgeht. Im Siemens-Martin-Ofen wirken die

Briquettes auf das geschmolzene Roheisen derart, dass 1. das durch die Reduction in den Briquettes gebildete Schwammeisen mit niedriger Kohlenstoffgehalt den Gehalt des Roheisens an Kohlenstoff auf den gewünschten Procentgehalt im Stahl herabdrückt; es würde somit der grösste Theil des Erzes in Form von Stahl nutzbar gemacht werden. 2. soll der Rest des Eisenoxydes, welches in den Briquettes keinen Kohlenstoff zur Reduction mehr vorfindet, in theilweise Reaction mit dem Kohlenstoff des Roheisens treten. Praktische Versuche bestätigen diese Voraussetzung. Für den Hochofenbetrieb sind die Briquettes nicht sehr geeignet, sie können genügend fest hergestellt werden, doch ist das Verfahren nicht ökonomisch genug. (Riga'sche Ind.-Ztg. 1899. 25, 268.) a

#### Aus der russischen Eisenindustrie.

Im Kursk'schen Gouvernement wurden schon vor einiger Zeit starke magnetische Declinationen beobachtet, was Veranlassung gab, eingehende Untersuchungen auszuführen, doch sind die angestellten Bohrungen resultatlos geblieben. Eine Bohrung durchsank 4 Sassen alluviale Schichten, 85,5 Sassen Kreide und 26,5 Sassen wechselnde Schichten von Sand, Thon und Sandstein. Aehnliche Schichten wurden in einem anderen 100 Sassen tiefen Bohrloch gefunden. Von den vermutheten Eisenerzlagerstätten fand sich in dieser Tiefe kein Anzeichen. Jetzt sind die Bohrungen aufgegeben worden. — An neuen Unternehmen wird genannt: Société minière et métallurgique du Tambow. Grundcapital Fr. 16 Mill. Am Flusse Woronesh, im Kreise Lipezk erwarb die Gesellschaft das Recht, auf einem Areal von 18746 Dessjätinen im Laufe von 3 Jahren Schürfungen vorzunehmen und gefundene Erze 30 Jahre lang zu erbeuten. Ein anderes Areal von 5000 Dessjätinen ist für Fr. 3 Mill. erworben worden. (Riga'sche Ind.-Ztg. 1899. 25, 272.) a

#### Kupfergewinnung in Transkaukasien.

Auf die mineralischen Reichthümer der an Russland angrenzenden Gebiete Persiens wird hingewiesen; besonders wichtig sind die Kupfererze im Gebirge Karadagh am Flusse Araxes. Das Gebiet ist vom Ingenieur Kurmakow untersucht worden, und ein Areal von 800000 Dessjätinen ist erworben worden. Zur Exploitation bildet sich eine Actiengesellschaft. Das Karadagh-Gebirge ist sehr reich an verschiedenen Mineralien; die dortigen Kupfer- und Eisenerzlagere sollen zu den reichsten der Welt gehören. Gegründet ist die „Kaukasische anonyme Industrie- und metallurgische Gesellschaft“. Grundcapital Fr. 5 Mill. (Riga'sche Ind.-Ztg. 1899. 25, 272.) a

#### Der Cyanid-Process in Neu-Seeland.

Von James Park.

In den nördlichen Goldfeldern werden die quarzigen Erze mit 0,5 bis 2 Proc. Pyrit, welche Gold von 0,68 bzw. 0,76 Feinheit enthalten, durch Platten-Amalgamation verarbeitet. Enthalten die Tailings noch mehr als 3 g, so folgt noch eine Pfannen-Amalgamation. Die Kosten pro 1 t Erz betragen M 4,10, in einem anderen, besonderen Falle M 6,20. Ausgebracht wurden von dem Golde auf den Platten 51,67 Proc., durch Concentration 30,84, zusammen 82,51 Proc. In den südlichen Theilen des Landes finden sich andere Erze, ohne Sulfide, deren Gold 0,645 fein und ebenfalls silberhaltig ist. Vor Einführung des Cyanid-Processes wurden die Erze trocken gepocht und durch heisse Pfannen-Amalgamation vom Golde befreit, wobei jedoch nur 65 Proc. wiedergewonnen wurden. Durch Einführung des Cyanid-Processes stieg das Ausbringen auf 85 Proc., in einzelnen Fällen auf 90 Proc. Man hielt zunächst das Trockenpochen bei. Man brauchte rund 1 kg Cyankalium pro 1 t Erz und ca. 200 g Zink. Die Kosten für das Zerkleinern betragen M 4,20, für die Cyanidlaugerei M 2,10, dabei wurden ausgebracht 89 bis 90 Proc. Gold und 55—60 Proc. Silber. Nach Einführung des Nasspochens (1897) bestand die Behandlung der Erze aus folgenden Processen: Nasspochen, Platten-Amalgamation, Separation von Sand und Schlamm durch Spitzluten, Cyanidbehandlung des Sandes und der Schlämme durch Percolation. Das Absetzen der Schlämme wurde durch Kalkzusatz beschleunigt. Die Ausbeute soll 84—87 Proc. des Goldes betragen. Bei Vorhandensein von Pyrit und Silbersulfid wird nach der Trennung durch Spitzluten eine Vanner-Concentration eingeschoben, der Sand wird durch einfache Percolation, die Schlämme durch Laugerei mit Rührwerk ausgezogen, ebenso die Concentrate. Hierbei werden 82—86 Proc. Gold gewonnen; die Kosten betragen M 4,10 pro 1 t. Für Erze verschiedener Gruben, welche kupferhaltig sind und mit Cyankalium schlechte Laugeresultate geben, schlägt der Verf. vor, die Erze und Concentrate vor der Cyanidbehandlung zu rösten und das Kupferchlorid mit Wasser auszulaugen; Silber geht dabei ebenfalls in Chlorid über, welches sich jedoch in Cyankalium leicht löst. Der Verf. hat auf diese Weise aus einem Erz mit ca. 8 Proc. Kupfer- und Eisenpyriten 92 Proc. des Goldes und 85 Proc. des Silbers extrahirt. (Transact. Amer. Instit. Min. Eng., California Meet. 1899.) m

Die Eisenindustrie in Lothringen und Luxemburg. Von H. Wedding. (Protokoll der Sitzung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses vom 4. December 1899, 199.)

Einige der neueren Vorrichtungen zur Wegschaffung von Schlacke und Stein auf den Schmelzhütten in Amerika. Von Gustav Kroupa. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 31.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Ueber die Verwendbarkeit der Dissociationstheorie bei Elektrolyse wässriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinschaftliches Ion enthalten.

Von J. G. Mac Gregor.

Die von Schrader, Hopfgärtner und Hoffmeister veröffentlichten Untersuchungen über die Elektrolyse wässriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion enthalten, hat Verf. benutzt, um nachzuweisen, dass auch für diesen Fall die Dissociationstheorie verwendbar sei. Dazu ermittelte er zunächst die Ionisationscoefficienten in den complexen Lösungen unabhängig von den elektrolytischen Resultaten, berechnete die bezüglichen Werthe der durch den Strom übergeführten Ionen auf Grund der Theorie und verglich sie mit den durch die Beobachtung ermittelten. Mit Hilfe dieser Coefficienten konnte er sodann das Uebertragungsverhältniss der Ionen, nämlich das Verhältniss der Zahl der Grammäquivalente des ersten zu der Zahl der Grammäquivalente der Ionen des zweiten Elektrolyten, welche von dem Strom durch einen Theil der Zelle getragen werden, finden. Es war gegeben durch den Ausdruck:  $\frac{\alpha_1 N_1 \nu_1 \mu_{\infty 1}}{\alpha_2 N_2 \nu_2 \mu_{\infty 2}}$ , indem  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Ionisationscoefficienten,  $N_1$  und  $N_2$  die Grammäquivalente für den Leiter beider Elektrolyte mit gemeinsamen Ion,  $\nu_1$  und  $\nu_2$  die Hittorf'schen Wanderungszahlen für die Ionen,  $\mu_{\infty 1}$  und  $\mu_{\infty 2}$  die äquivalenten Leitungsfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Obwohl die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen des Uebertragungsverhältnisses keine sehr grosse ist, so hält sie der Verf. doch für genügend, um die Verwendbarkeit der Dissociationstheorie für die in Rede stehenden Lösungen darzutun. Bemerkte sei noch, dass in Betreff der Beziehung der Hittorf'schen Wanderungszahlen für die Ionen der Elektrolyte in einer complexen Lösung zu ihren Werthen für einfache Lösungen, welche durch die Dissociationstheorie noch nicht endgültig festgesetzt ist, Verf. auf Grund ihres Verhaltens bei mässigen Verdünnungen die Annahme macht, dass die Wanderungszahl für einen Elektrolyten in verdünnter Lösung denselben Werth hat, wie bei einer einfachen Lösung mit einer Concentration der Ionen, welche der Concentration der complexen Lösung in Bezug auf die freien Ionen solcher Elektrolyte gleich ist. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 6, 209.) d

### Elektrolyse gusseiserner Wasserleitungsröhren.

Von L. J. Blake.

Gusseiserne Wasserleitungsröhren, welche in der Nähe der den Rückstrom führenden Schienen elektrischer Eisenbahnen verlegt sind, werden durch Elektrolyse in kurzer Zeit an den Stellen zerstört, an denen positive vagabundirende Ströme austreten. Man nahm an, dass dies nur innerhalb einer sogen. gefährlichen Zone stattfände, deren Ausdehnung man durch Spannungsmessungen zu bestimmen suchte. Verf. zeigt nun, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr die Röhren den eingetretenen vagabundirenden Strom weithin leiten, dieser dann an Stellen grösseren Widerstandes aber wieder austrete. Wäre es nun möglich, die Wasserleitungsröhren als zusammenhängende metallische Leiter herzustellen, so würde die Gefahr des Austrittes vermieden sein. Das geht aber der Verbindungsstellen wegen nicht, die nach des Verf. Beobachtungen stets einen viel grösseren Widerstand als die Röhrenwand selbst zeigen. Deshalb muss unter allen Umständen der Einsatz eines isolirenden Stückes in die Röhrenleitung vermieden werden. Auch geht es nicht an, sie als Rückleitung des Stromes zur Maschine zu benutzen. (Electr. World and Eng. 1899. 34, 934.) d

### Berechnung der elektromotorischen Kraft der galvanischen Elemente nach der Methode der thermischen Constanten.

Von D. Tommasi.

Verf. hat bereits im Jahre 1882 das Gesetz aufgestellt, dass, wenn ein Metall ein anderes in einer Salzlösung ersetzt, die entwickelte Wärme für jedes Metall die nämliche ist, welches auch die Natur des den einen Theil des Salzes bildenden Säureradicals ist. Er zeigt in vorliegender Arbeit, wie die danach zu findenden thermischen Constanten, die er in einer Tabelle zusammenstellt, benutzt werden können, um die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette durch Rechnung zu bestimmen. Besteht die Säule aus zwei Metallen, von denen jedes für sich in die Lösung eines seiner Salze taucht, und haben diese Salze dieselbe Säure oder dasselbe Halogen, so ist die elektromotorische Kraft der Säure gleich der Differenz der thermischen Constanten dieser Metalle, getheilt durch den in Calorien ausgedrückten Werth des Volts, d. i. 46,3; besteht sie aber aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit, so ist sie gleich der Differenz der thermischen Constanten des angegriffenen Metalles und des entwickelten Wasserstoffs, getheilt durch den nämlichen Werth. Doch hängt in dem letzteren Fall die elektromotorische Kraft auch von dem physikalischen Zustande des Metalles ab, eine Annahme, welche die Polarisation einer solchen Kette erklären soll. Einige Ausnahmen bilden die Combinationen verschiedener Metalle mit Platin und verdünnter Schwefelsäure, die der Rechnung nach Wasser zersetzen müssten, es aber thatsächlich nicht thun. Es gelingt dem Verf. nicht, hierfür eine befriedigende Erklärung zu geben. (L'Ind. électro-chim. 1899. 3, 105, 114.) d