

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 31. März 1900.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 26.)

No. 11. 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.

### Ueber die Sublimationswärme der Kohlensäure und die Verdampfungswärme der Luft.

Von U. Behn.

Durch Hineinbringen eines Metallcylinders von Zimmertemperatur in flüssige Luft und in mit Alkohol gemengte feste Kohlensäure und Messung des verdampften Gasvolumens findet sich die Sublimationswärme der Kohlensäure zu 142,4 c und die Verdampfungswärme der Luft zu 50,8 c. (Drude's Ann. Phys. 1900. 1, 270.)

### Ueber Katalyse durch Neutralsalze.<sup>1)</sup>

Von Hans Euler.

Euler hat in einer früheren Abhandlung über die Theorie katalytischer Reactionen, von der Voraussetzung ausgehend, dass alle chemischen Verbindungen Elektrolyte sind, den Satz aufgestellt, dass jede chemische Katalyse in der Veränderung der Concentration der an der Reaction beteiligten Ionen besteht. Diesen Nachweis sucht der Verf. nun auch für die Neutralsalzwirkung zu liefern. Es zeigt sich, dass die Neutralsalzwirkung bei der Inversion des Rohrzuckers bei kleinen Salzmenngen unabhängig von der Zuckerconcentration ist, dagegen bei höherer Salzconcentration mit dieser ansteigt. Die Concentration der Säure hat einen bedeutenden Einfluss, indem die Neutralsalzwirkung durch Erhöhung der Säureconcentration geschwächt wird. Die Inversion des Rohrzuckers durch reines Wasser ergibt sich als eine deutliche Autokatalyse. Die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern wird durch Neutralsalze nur in geringem Maasse beschleunigt, theilweise sogar verzögert. Mit Hülfe der Elektrostriction erklärt sich die Neutralsalzwirkung aus der durch die Druckzunahme um jedes Neutralsalz-Ion gesteigerten Dissociation des Wassers und also im Sinne der vom Verf. aufgestellten Theorie. Durch diese Annahme lassen sich alle beobachteten Erscheinungen erklären. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 32, 348.)

Jedenfalls würde aber diese Annahme, die doch auch ihr Bedenkliches hat, zu einer quantitativen Erklärung der Neutralsalzwirkung nicht ausreichen, da mit Sicherheit noch andere Vorgänge an der Neutralsalzwirkung beteiligt sind. Es sei hier nur auf die von Abegg und Bose gefundenen Diffusionsbeschleunigungen von Säuren durch Salzzusatz hingewiesen.

### Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses und der salpetrigen Säure.

Von M. Schumann.

Anschliessend an die in Gemeinschaft mit A. Hantzsch veröffentlichte Mittheilung „Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses“<sup>2)</sup>, hat Verf. mittels der darin angedeuteten elektrischen Methode versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit des genannten Processes zu messen. Durch das Experiment konnte der früher aufgestellte Satz bestätigt werden, „dass sich alle aromatischen Amine merklich gleich schnell diazotiren“. Schwieriger gestaltete sich die Frage nach der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeitsconstante. Es wurden Messungen der Leitfähigkeit der salpetrigen Säure und Bestimmung über Affinitätsconstanten nothwendig, da Angaben hierüber bisher nicht vorliegen. Die unter besonderen Vorsichtsmaassregeln angestellten Messungen ergaben für die salpetrige Säure eine Affinitätsconstante  $K = 0,045$ . Aus dieser Grösse des  $K$ -Werthes der salpetrigen Säure musste eine merkliche Zurückdrängung der Hydrolyse des Anilinsalzes gefolgert werden, und somit war es unmöglich, die Leitfähigkeit des Systems additiv aus den Componenten zu berechnen. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 527.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber selenhaltige Schwefelsäure.

Von Schlagdenhauffen und Pagel.

Bei der Darstellung reiner Salzsäure aus Natriumchlorid und als rein bezeichneter Schwefelsäure beobachteten die Verf. eine Rothfärbung

des vorgelegten Waschwassers und die schliessliche Bildung eines Niederschlags. Dieser verschwand bald, und die Flüssigkeit wurde farblos. Wenn man durch die Lösung hierauf schweflige Säure leitete, so entstand von Neuem ein ziegelrother Niederschlag. Derselbe stellte Selen dar, welches sich in der Schwefelsäure vorfand, so dass die in der Industrie verwendete Reinigung der Schwefelsäure zur Entfernung des Arsens nicht zur Abscheidung des Selens ausgereicht hatte. Zur Erkennung dieses Metalloides in der Schwefelsäure schlagen die Verf. vor, auf einen Splitter Codein 5–6 Tropfen Schwefelsäure zu geben. Entsteht nach einigen Minuten in der Kälte eine grüne oder auf dem Wasserbade eine bläulich-grüne Färbung, so kann man sicher sein, dass dieselbe von Selen in der Schwefelsäure herrührt. Diese Reaction ist ebenso empfindlich wie die Prüfung der Schwefelsäure auf Nitroproducte durch Brucin. (Journ. Pharm. Chim. 1900. 6. Sér. 11, 261.)

### Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd.

Von L. Vanino und O. Hauser.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas auf angefeuchtetes oder trockenes Bleisuperoxyd, so erglüht die ganze Masse, und der Schwefelwasserstoff brennt mit der fahlblauen Flamme des Bleies. Aehnliche Erscheinungen, wenn auch bei Weitem nicht so intensiv, zeigen die Superoxyde des Wismuths. Diese Reaction tritt nicht nur, wie Hilger, Silge und van Scherpenberg beobachtet haben, bei sorgfältig getrocknetem Wismuthpentoxyd ein, sondern auch bei nicht besonders vorbereitetem Materiale. Auch die mehr oder minder verunreinigten Superoxyde, wie sie durch rohe Oxydation, z. B. mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd, erhalten werden, zeigen die Erscheinung. Die ausserordentlich prompte Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Bleisuperoxyd macht die Reaction nicht nur als Vorlesungsversuch geeignet, sondern sie kann auch mit Vortheil zum Entzünden von Explosionsgemischen benutzt werden. So lässt sich prompt eine mit Wasser vollkommen durchtränkte Schiessbaumwolle zum Entzünden bringen. Augenblicklich verpufft Pikratpulver mit Bleisuperoxyd und Schwefelwasserstoff, und unter Funkensprühen verbrennen Metallpulver, wie Aluminium, Zink, Wismuth. Diese Reaction scheint als unerlässliches Moment eine starke Affinität von Metall zu Schwefel zu fordern, was bei Blei und Wismuth wie Silber, welches ähnlich wirkt, der Fall ist. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 625.)

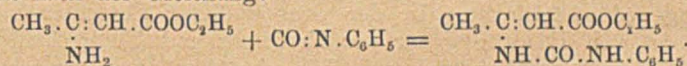
## 3. Organische Chemie.

### Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester.

Von R. Behrend und Ferd. C. Meyer.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester verläuft nach der Gleichung:



Es entstehen zwei Körper von dieser Zusammensetzung, wenn man die Reagentien in ätherischer Lösung oder ohne Verdünnungsmittel stehen lässt oder gelinde erwärmt. Der eine Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  ist in Aether unlöslich und wird aus heissem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzp. 125–126° erhalten. Die andere, in Aether leicht lösliche, nur sehr schwer rein abzuschneidende Verbindung stellt ein Gemisch dar, welches bei 80–90° schmilzt; nur unter sehr grossen Verlusten kann man einen Theil in glasglänzenden, breiten Nadeln vom Schmelzp. 98–99° erhalten. Dieser Körper stellt jedenfalls den Phenyluraminocrotonsäureester dar. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht er leicht durch Verseifung in Lösung, beim Ansäuern fällt Phenylmethyluracil, Schmelzp. 243–246°, aus. — Der Ester vom Schmelzp. 125° wird durch wässrige Kalilauge nur langsam, leichter durch alkoholische angegriffen. Hierbei entsteht reichlich Ammoniak und Kohlensäure, später auch Anilin und ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Product vom Schmelzp. 83–84°, vermuthlich Acetessigsäureanilid. Durch Behandeln des Esters mit kalter conc. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhält man Krystalle

<sup>1)</sup> Vergl. auch Chem. Ztg. Repert. 1899. 23, 345.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 198.



(80 Proc. des Ausgangsmaterials) eines Körpers  $C_{13}H_{15}NO_4$  vom Schmelzpt. 56–57°, der entstanden sein dürfte nach der Gleichung:  $C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O = C_{13}H_{15}NO_4 + NH_3$ . — Bei der Einwirkung von Phenylsenföhl auf Amidocrotonsäureester entsteht als Hauptproduct ein dickes Oel und in reichlicher Menge Phenylthiouraminocrotonsäureester (Schmelzpt. 135°), welcher durch Verseifung in Phenylthiomethyluracil (Schmelzpt. 255°) übergeführt werden kann. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 621.)  $\beta$

### Ueber das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure.

Von Ferd. Tiemann.

(Veröffentlicht von H. Tigges.)

Da die Untersuchung zunächst einen Vergleich der beiden bekannten Isomethylheptenone bezweckte, so kam es darauf an, ein unbedingt reines Präparat darzustellen. Während Léser<sup>3)</sup> das Isomethylheptenon Barbier's und Bouveault's<sup>4)</sup> lediglich durch fractionirte Destillation reinigt, haben die Verf. nach einer bequemen chemischen Reinigungsmethode gesucht und eine solche durch Ueberführung des Isomethylheptenons in eine labile Hydrosulfonsäureverbindung und Zersetzung derselben gefunden. Die Versuche bestätigten die von Barbier und Bouveault aufgestellte Constitutionsformel  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CO.CH_3$  eines Methyl-2-hepten-4-on-6 und ergaben die Verschiedenheit dieses Präparates von dem Tiemann-Krüger'schen  $\beta$ -Isomethylheptenon. Ferner haben die Verf. aus dem  $\alpha$ -Methyl-2-hepten-4-on-6 in ähnlicher Weise, wie Barbier und Bouveault<sup>5)</sup> zuerst aus dem natürlichen Methylheptenon den Aufbau der gewöhnlichen aliphatischen Geraniumsäure bewirkten, eine isomere Geraniumsäure dargestellt, welche fast denselben Siedepunkt wie jene hat, jedoch von ihr durch die Lage der einen doppelten Bindung verschieden ist. Die Constitution der Isogeraniumsäure ist folgende:  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CO_2H$ . Sie

wird durch Schwefelsäure nicht zu der bekannten Cyklogeraniumsäure vom Schmelzpt. 106° umgelagert. Beim Abbau liefert sie Isovaleriansäure. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 559.)  $\delta$

### Isomere Estersäuren der Phenylglycin-o-carbonsäure.

Von D. Vorländer und R. von Schilling.

Von den 2 Carboxylen der Phenylglycincarbonsäure ist das eine ein aromatisches, das andere ein aliphatisches:  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH (aromatisch)} \\ \text{NH.CH}_2.COOH \text{ (aliphatisch)} \end{matrix}$ . Beide unterscheiden sich durch ihre Reactionsfähigkeit bei der Zersetzung der Säure, bei der Esterificirung, bei der Verseifung der Ester, bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin etc. Die Estersäuren von der Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH.CH}_2.COOR \end{matrix}$  werden dargestellt durch 4- bis 5-stünd. Erhitzen von 20 g Phenylglycincarbonsäure mit 150 ccm Alkohol und 0,5 ccm conc. Schwefelsäure im Wasserbade. Sie entstehen ferner beim Kochen der wässrigen Lösung von Anthranilsäure mit Chloressigestern. Die isomeren Alkylestersäuren von der Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOR} \\ \text{NH.CH}_2.COOH \end{matrix}$  sind von den Verf. durch partielle Verseifung der Dialkylester und durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Anthranilsäureester gewonnen worden. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 553.)  $\delta$

### Ueber Benzolsulfamide primärer Basen.

Von Richard Willstätter und Rudolf Lessing.

Die Verf. theilen einige Beobachtungen mit, welche sie bei Versuchen mit Terpenbasen über die Hinsberg'sche Methode gesammelt haben.<sup>6)</sup> Es hat sich gezeigt, dass Benzolsulfochlorid mit einigen primären Basen der Terpengruppe, z. B. Dihydrocarvylamin und Dihydroeucarylamin, unter Bildung von Amidan reagirt, welche im Widerspruch mit der Hinsberg'schen Regel alkalilunlöslich sind. Das Benzolsulfodihydrocarvylamin und die analoge Verbindung des Dihydroeucarylamins bilden keine Spur Alkalisalz beim Digeriren mit verdünnter oder concentrirter Natron- oder Kalilauge. In der Gruppe dieser Terpenbasen ist die Methode von Hinsberg für die Trennung und Unterscheidung der Amine nicht brauchbar, und weiterhin schränken diese erwiesenen Annahmen die Anwendung der Reaction für Constitutionsermittlungen ein. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 557.)  $\delta$

### Directe Oxydation von Jodarylen.

Von Eugen Bamberger und Adolf Hill.

Das Caro'sche Reagens vermag, im Gegensatz zu Wasserstoffsuperoxyd, Persulfaten und anderen Oxydationsmitteln, jodirte Kohlenwasserstoffe direct in die zugehörigen Jodverbindungen umzuwandeln. Der Process  $C_6H_5J \rightarrow C_6H_5JO_2$  vollzieht sich unter so einfachen Umständen und in quantitativ so befriedigender Weise, dass man das Jodobenzol in Zukunft wohl meist nach diesem neuen Verfahren darstellen wird. Mit Hilfe des nämlichen Oxydationsmittels haben die Verf. auch die 3 Jodtoluole in die entsprechenden Jodotoluole übergeführt. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 533.)  $\delta$

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. 1897. 3. Sér. 17, 108.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1894. 18, 288.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1896. 20, 183.

<sup>6)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 83.

### Ueber die Einwirkung von Triäthylphosphin auf o-Xylylenbromid.

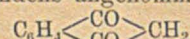
Von A. Partheil und A. Gronover.

Bringt man in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben o-Xylylenbromid mit der berechneten Menge Triäthylphosphin in Chloroformlösung zusammen, so wird nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und durch Ueberschichten mit Aether o-Xylylenditriäthylphosphoniumbromid  $C_6H_4[CH_2.P(C_2H_5)_3Br]_2$  in schönen farblosen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 250–250,5° und reagirt neutral. Die Verf. haben einige Salze aus dem Bromid dargestellt und beabsichtigen, Phosphorwasserstoff, sowie primäre und secundäre Phosphine auf o-Xylylenbromid einwirken zu lassen, ebenso diese Versuche einerseits auf andere Glieder der Stickstoffreihe, andererseits auf 1,4-Dibrompentan und 1,5-Dibromhexan auszudehnen. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 606.)  $\delta$

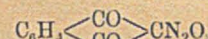
### Ueber die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf $\alpha$ -Naphthochinon — eine neue Bildungsweise von Hydrindenderivaten.

Von Julius Schmidt.

Die Einwirkung von flüssiger salpetriger Säure auf  $\alpha$ -Naphthochinon ergibt eine in granatrothen, flächenreichen Krystallen erscheinende Verbindung. Dieselbe zeigt die Zusammensetzung  $C_9H_7O_2N_2O$ , und muss zu Folge ihrer Reactionen als das Nitrosit des von W. Wislicenus aus den Estern der Phthalsäure und Essigsäure dargestellten  $\alpha, \gamma$ -Diketohydrindens angenommen werden:

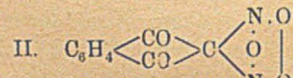
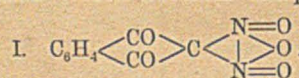


$\alpha, \gamma$ -Diketohydrinden.



$\alpha, \gamma$ -Diketohydrindennitrosit.

Verf. begründet diese Annahme. Bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf  $\alpha$ -Naphthochinon vollzieht sich also eine jener bemerkenswerthen Bildungsweisen von Indenderivaten, bei denen ein 6-gliedriger Kohlenstoffring in einen 5-gliedrigen umgewandelt wird. — Was die Constitution des Diketohydrindennitrosits anbelangt, so kann dieselbe einer von den beiden Formeln entsprechen:



Formel II mit der peroxyartigen Bindung der Sauerstoffatome ist die wahrscheinlichere. Das Stadium der Einwirkung von salpetriger Säure auf andere Chinone sowie auf Naphthole möchte sich Verf. für einige Zeit vorbehalten. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 543.)  $\delta$

Ueber das  $\beta$ -Methyl-3-oxypyrophenon ( $\beta$ -Methyl-3-oxychromon). Von M. Bloch u. St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 471.)

Ueber das Vinylamin der Camphorgruppe. Von P. Duden und A. E. Macintyre. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 481.)

Ueber das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon. Von Fr. Fichter, Joseph Enzenauer und Emil Uellenberg. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 494.)

Zur Kenntniss des Mesityloxyds. Von Herm. Pauly und Hans Lieck. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 500.)

Ueber den Pyrrolaldehyd. Von Eug. Bamberger und G. Djerdjian. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 536.)

Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums. Von Alfred Stock. Hierüber ist im Wesentlichen bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>7)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 548.)

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure. — Acetylirung der Phenylglycin-o-carbonsäure. Von D. Vorländer und H. Weissbrenner. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 555, 556.)

Ueber die malonesterartigen Derivate des Dibrom- $\alpha$ -naphthochinons. (IV. Mitth.) Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 566.)

Ueber die Nitrosirungsproducte cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester. (Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester und  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren.) Von W. Dieckmann. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 579.)

Ueber Nitrosirungsproducte und Constitution des durch Condensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden Methyl- $\beta$ -ketomethylen-carbonsäureesters. Von W. Dieckmann und A. Groeneveld. (D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 595.)

## 4. Analytische Chemie.

### Probiren von Kupfer-Material auf Gold und Silber.

Von L. D. Godshall.

Nach Besprechung der in Anwendung stehenden Methoden und den dafür erforderlichen Bedingungen empfiehlt der Verf. folgendes Verfahren: 0,5–4 Probirtonnen (je nach dem Gold- und Silbergehalt) des zu probirenden Kupfer-Materials werden in verdünnter Salpetersäure unter gleichzeitigem Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Letztere ist nicht absolut nöthig, erleichtert aber das folgende Verjagen der Salpetersäure. Die Salpetersäure wird in kleinen Mengen nach und nach zugesetzt, um eine zu heftige Reaction zu vermeiden. Nach erfolgter Lösung verdampft man die Hauptmenge der Salpetersäure, verdünnt mit kaltem, dann mit heissem Wasser und leitet einen Augenblick Schwefelwasserstoff ein. Eine genaue Zeit lässt sich nicht angeben, da der Silbergehalt und die Stärke des Gasstromes schwankt. Die Absicht ist, gerade genug Kupfer auszufällen, um sicher zu sein, dass alles Silber vollständig gefällt ist, und gleichzeitig das feine ungelöste Gold zu

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 90.



sammeln. Sollte etwas Gold in Lösung sein, so setzt sich das ausgefallene Schwefelkupfer mit jenem um und macht es unlöslich. Die flockigen Sulfidniederschläge setzen gut ab und hüllen das feine Gold ein; der Niederschlag lässt sich leicht abfiltrieren. Der Niederschlag wird getrocknet, auf einem Ansiedescherben vorn in der Muffel verbrannt und wie üblich angesotten. Das Filtrat wird mit Kochsalz oder Salzsäure geprüft. Alle theilweise nassen Probirmethoden auf Edelmetall bei Gegenwart von Kupfer gehen darauf hinaus, das Kupfer auf einfache Weise zu entfernen, um Gold- und Silber-Verluste zu vermeiden, bei dieser Methode wird jedoch eine Quantität Kupfer den Edelmetallen zugegeben; die Menge desselben braucht jedoch nicht so gross zu sein, dass sie die Genauigkeit der Probe beeinflusst. Die Vortheile sind: man kann ohne ganz reine Reagentien auskommen, die Zeit ist dieselbe wie bei der gewöhnlichen Probe, die Sorgfalt bei der Behandlung braucht weniger gross zu sein als bei anderen Methoden. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. Washington Meet. Febr. 1900.) *nn*

### Genauigkeit der Wassergehaltsbestimmung in Erdölen.

Von K. W. Charitschkow.

Verf. ermittelte durch vergleichende Untersuchung, ob die Bestimmung des Wassergehaltes schwerer Erdölsorten durch Verdünnen derselben mit Benzin oder Petroleum und Absetzenlassen des Wassers genügend genau ist. Zu diesem Behufe unterwarf er die gleichen Erdölsorten einer fractionirten Destillation und beobachtete den Wassergehalt der Destillate; die Ergebnisse waren ziemlich übereinstimmend, nur gab die Destillation fast durchweg etwas kleinere Zahlen als die mechanische Trennung. Verf. schliesst daraus, dass das Erdöl nur mechanisch beigemengtes und kein chemisch gebundenes Wasser enthält, sonst würde sich letzteres erst bei der Destillation abscheiden und die Resultate gegenüber der mechanischen Trennung vergrössern. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1899. 14, 259.)

Die letztere Schlussfolgerung Charitschkow's kann nur für das von ihm untersuchte Erdöl gelten; in manchen anderen Erdölsorten ist der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bereits nachgewiesen worden. *iz*

### Die Hübl'sche Jodadditionsmethode.

Von P. Welmans.

Die ausführliche Arbeit bringt weitere Belege für die Brauchbarkeit der vom Verf. bereits 1893 angegebenen Modification der Methode zur Bestimmung der Jodzahl, welche darauf fußte, dass die rasche Veränderlichkeit des v. Hübl'schen Reagens gehehmt wird, wenn an Stelle des Alkohols ein Gemisch von Essigäther und Essigsäure oder Schwefeläther und Essigsäure genommen wird. Die Lösung wird folgendermaassen hergestellt: 30 g Jod, 30 g Quecksilberchlorid gepulvert und 500 g Eisessig giebt man zusammen in einen Literkolben, giesst so viel Essigäther hinzu, dass man noch bequem schütteln kann, und füllt nach Lösung der Substanzen bis zur Marke mit Essigäther auf. Eine solche Lösung zeigte beim Stehen einen Jodverlust von 10 Proc., eine Aether-Essigsäure-Lösung 12,8 Proc. per Jahr, eine nach Waller's) hergestellte Lösung aber 22,0 Proc. in  $\frac{3}{4}$  Jahr. — Vom ökonomischen Standpunkte betrachtet, stellt sich das Arbeiten mit Aether-Essigsäure-Lösung am billigsten. Von den Beobachtungen des Verf. bei seinen Versuchen sei erwähnt, dass die Höhe der Temperatur bei der Bestimmung der Jodzahlen ein sehr wesentlicher Factor ist. Weiter erwähnt Verf., bei der Beurtheilung von Cacao-Präparaten auf Grund der Jodzahlen recht vorsichtig zu sein, namentlich aber das betr. Cacaofett genügend zu trocknen. Andererseits aber muss man sich auch vor zu starkem Erhitzen der Fette hüten, da hierbei Akrolein entstehen kann. (Ztschr. öffentl. Chem. 1900. 6, 86.) *β*

### Ueber die Säureprobe beim Petroleum aus Grosny.

Von K. W. Charitschkow.

Verf. untersuchte Petroleum aus Grosnoer Erdöl nach den amtlichen Vorschriften<sup>9)</sup> mittels Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,53, wobei er die Verfärbung der Säure mit der von einer Commission der Bakuer technischen Gesellschaft vorgeschlagenen Normalfarbflüssigkeit<sup>10)</sup> verglich. Es erwies sich, dass die Farbe des Auszuges sich mit der Temperatur wenig ändert, und dass die Verfärbung der Säure in gar keinem Zusammenhange zur Farbe des Petroleums steht; während die lichtereren Leuchtöle aus Baku auch weniger verfärbte Säureauszüge geben, ist dies beim Grosnoer Leuchtöl nicht der Fall. Auch die Bildung harziger Verdickungen nach der Säureeinwirkung lässt sich oft bei hellen Säureauszügen bemerken, fehlt dagegen zuweilen bei dunklen. Verf. ist der Meinung, dass grössere Harzverdickungen bei der Säureprobe diejenigen Petrole ergeben, welche mit Alkali schlecht gereinigt worden sind, er führt also diese Verdickungen auf das Vorhandensein von Sauerstoffverbindungen im Petroleum zurück; die Verfärbung der Säure aber soll aller Wahrscheinlichkeit nach von der Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Naphthen- und Terpenreihe herrühren. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1899. 14, 256.) *iz*

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1895 19, 1786, 1831.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1896. 20, 357.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1896 20, 192.

## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Die Krakauer Milch.

Von A. Wroblewski.

Unter den 237 untersuchten Milchproben fand Liszka in den Meiereien 33,33 Proc. abgerahmte oder gewässerte, 8,33 Proc. abgerahmte und gewässerte und insgesamt 45,83 Proc. durch Abrahmen, Wässern, Versetzen mit Soda verfälschte oder sauer gewordene Milch; in kleineren Milchhandlungen waren 54,35 Proc. abgerahmte oder gewässerte, 26,11 Proc. abgerahmte und gewässerte und insgesamt 80,43 Proc. verfälschte Milchproben. In Victualienhandlungen constatirte Liszka 48,45 Proc. abgerahmte oder gewässerte, 14,43 Proc. abgerahmte und gewässerte, insgesamt 71,13 Proc. verfälschte Milch; endlich wurden von der auf offenen Plätzen verkauften Milch 60,87 Proc. als abgerahmt oder gewässert, 10,87 Proc. als abgerahmt und gewässert, insgesamt 86,95 Proc. als verfälschte Milch erkannt. Die Krakauer Milch gerinnt beim Kochen, wie vielfache Proben erwiesen haben, erst bei einem mittels Schaffer's Acidimeter gemessenen Säuregrade 6; Verf. glaubt also, dass man als Maximum der Acidität 5,5 annehmen muss, und dies um so mehr, weil die Acidität frischer,  $\frac{1}{2}$  Std. nach dem Melken untersuchter Milch in Krakau ca. 4 beträgt. (Czasopismo Towarz aptek. 1900, 30, 77.)

Die angeführten Resultate sind überraschend; Krakau ist die einzige Stadt in Galizien, welche ein wohlorganisirtes chemisches Stadtlaboratorium und eine Marktcontrole seit mehreren Jahren besitzt. *iz*

### Ueber Plasmon, ein neues Eiweisspräparat.<sup>11)</sup>

Von H. Poda und W. Prausnitz.

Das Plasmon wird aus der Magermilch nach einem patentirten Verfahren hergestellt und bildet ein weisses, griesliches Pulver, welches in trockenem Zustande geruch- und geschmacklos ist. In Wasser gekocht, zeigt es einen sehr schwachen Geruch und Geschmack, der an Milch oder vielleicht an Molken erinnert. Im kalten Wasser löst es sich etwas langsam, besser und fast vollständig ist es in heissem Wasser löslich. Die Zusammensetzung von zwei in verschiedenen Zeiten hergestellten und analysirten Präparaten war folgende:

	I.	II.	
Wasser . . . . .	11,17	12,65	} in der Trockensubstanz.
Stickstoff . . . . .	12,93	12,54	
Asche . . . . .	7,62	8,14	
Aetherextract . . . . .	0,15	0,45	
Zucker (als Milchzucker) . . . . .	2,25	2,48	

Die Versuche über das Verhalten des Plasmon im menschlichen Organismus sollten nach verschiedenen Richtungen Aufschluss geben, insbesondere auch zeigen, ob das neue Eiweisspräparat auch in Mengen aufgenommen werden kann, welche für seine praktische Verwendung gar nicht in Betracht kommen können. So wurden bei der ersten Versuchsreihe pro Kopf und Tag über 120 g Plasmon ohne jede Schwierigkeit genossen. Die Ausnutzung des Plasmon war eine ganz vorzügliche. Die Gesamtbilanz zeigt, dass das Plasmon das Fleisch vollständig ersetzen kann. In beiden Versuchen ist bei der Fleischnahrung etwas Stickstoff vom Körper abgegeben, bei der Plasmonnahrung Eiweiss angesetzt worden. Die Versuche zeigen, dass sich das Plasmon dem Fleisch zum Mindesten gleichwerthig erwiesen hat. Aus sämtlichen Versuchen kann man den Schluss ziehen, dass es durch Herstellung des Plasmon aus der Magermilch gelungen ist, ein Nährpräparat zu schaffen, welches auch sehr hohen Ansprüchen genügt, und das auch geeignet sein wird, bei der Besserung der eiweissarmen Kost breiter Volksschichten eine wichtige Rolle zu spielen. (Ztschr. Biol. 1900. 39, 279.) *ω*

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Eisenjodür-Syrup.

Von B. Grützner.

Derselbe soll nach dem D. Arzneibuche 5 Proc. Eisenjodür enthalten, jedoch ist eine Gehaltsprüfung nicht vorgeschrieben. Eine Probe, die eine kleine Schwankung zulässt, giebt Verf. in folgender Vorschrift: 10 g Syrup, mit 200 g Wasser verdünnt, werden mit 5 ccm Salpetersäure und 40 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung unter Umschwenken versetzt, dann wird 1 ccm Eisenaunlösung (1:10) hinzugefügt. Auf Zusatz von  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammiumlösung soll nach 7,8—7,9 ccm eine Flüssigkeit über dem Niederschlage bemerkbar sein. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 210.) *s*

### Ueber Bromipin und seine therapeutische Bedeutung.

Von Ludwig Hesse.

Bromipine werden von E. Merck durch Einwirkung von Brom auf Sesamöl hergestellte Oele genannt. In den Handel kommen 10-proc. und 33-proc. Bromipin. Ersteres ist eine hellgelbe, dickliche, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,008 bei 20°. In Wasser ist es unlöslich, bei starkem Schütteln liefert es damit eine weisse Emulsion, welche aber bei längerem Stehen das Oel wieder ausscheidet. In absolutem Alkohol ist es gleichfalls unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther. Durch  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit Natron- oder Kalilauge wird es unter gleichzeitiger Abspaltung des Broms verseift.

<sup>11)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1899. 23, 817.



Die ätherische Lösung lässt beim Schütteln mit Silber- oder Quecksilberoxyd kein Brom erkennen, beim Versetzen der mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Emulsion mit Silberoxyd entsteht Bromsilber. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine Mischung, die aber fast sofort unter Erwärmung dunkel wird. Das 33-proc. Jodipin ist ein hellbraunes, zähes, dickes Oel vom spec. Gew. 1,311, in Löslichkeitsverhältnissen und chemischem Verhalten dem vorigen ähnlich. Die bisherigen Erfahrungen mit diesen Präparaten zeigen, dass sie an Wirksamkeit den üblichen Brompräparaten eher überlegen sind, ohne deren schädliche Nebenwirkungen zu zeigen. (Allg. med. Centralztg. 1900. 69, 241.) *sp*

### Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus Liquiritiae.

Von B. Hafner.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass der wässrige Aufschluss des Succus Liquiritiae den niedrigsten, der alkoholische Schwefelsäure-Aufschluss den höchsten Glycyrrhizingehalt liefert. Ammoniakalisches Wasser liefert als Extractionsmittel eine grössere Ausbeute an Rohglycyrrhizinsäure als reines Wasser, jedoch auf Kosten der Reinheit derselben, so dass die Verwendung von ammoniakalischem Wasser zur Extraction der Süßholzwurzel nicht empfehlenswerth erscheint. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1900. 38, 241.) *s*

### Vorkommen von Dulcitol in der Rinde von Evonymus arthropurpureus.

Von M. Hoehnel.

Es ist schon längere Zeit bekannt, dass sich in der Kambialschicht von Evonymus europaeus der sechsatomige Alkohol Dulcitol in grösseren Mengen findet. Dagegen sollte nach Paschkis<sup>12)</sup> in der Rinde von Evon. arthropurpureus nicht Dulcitol, sondern der isomere Mannit vorkommen. Verf. hat aber nunmehr — Mannit liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure und Oxalsäure, Dulcitol dagegen Schleimsäure — zweifellos festgestellt, dass auch in der Rinde von Evon. arthropurpureus Dulcitol vorhanden ist, nicht aber Mannit. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 210.) *s*

### Westindisches Sandelholzöl.

Von H. v. Soden.

Dasselbe stammt von einer Rutacee, Amyris balsamifera. Es enthält als Hauptbestandtheil einen dem Santalol des ostindischen Sandelholzöls isomeren Sesquiterpenalkohol, den Verf. als Amyrol  $C_{15}H_{25}OH$  bezeichnet. Das Amyrol bildet eine nahezu farblose, visköse Flüssigkeit von der Consistenz etwa des venetianischen Terpentins. Es hat einen schwach aromatischen Geruch und ist in 3—3½ Th. 70-proc. Weingeist löslich. Der Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei 299—301°. Ausser dem Amyrol und geringen Mengen von stark riechenden, noch unbekannt Substanzen enthält das westindische Sandelholzöl in grösserer Menge Sesquiterpene, mit deren Isolirung Verf. noch beschäftigt ist. — Das Amyrol soll klinisch auf seinen therapeutischen Werth geprüft werden. (Pharm. Ztg. 1900. 45, 229.) *s*

### Zur Kenntniss des westindischen Sandelholzöls.<sup>13)</sup>

Von E. Deussen.

Verf. stellte die Anwesenheit eines Sesquiterpenalkohols und eines Sesquiterpens fest. Letzteres wurde als Cadinen  $C_{15}H_{24}$  erkannt und ist zu etwa 16—17 Proc. im Oele vorhanden. (Arch. Pharm. 1900. 238, 149.) *s*

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Ueber die Phenylhydrazinverbindungen der Glykuronsäure.

Von Paul Mayer.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass die Glykuronsäure mit dem Phenylhydrazin zwei verschiedene Verbindungen liefert, von denen die eine die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Hexosazons besitzt und die andere den Schmelzpunkt des Pentosazons zeigt. Bei den nahen Beziehungen der Glykuronsäure sowohl zu den Hexosen wie zu den Pentosen scheint diese Thatsache von grosser Bedeutung zu sein, um so mehr, als die Glykuronsäure häufiger vorkommt, als dies bisher angenommen wurde. Man wird also, wenn man aus irgend welchen Organen oder Organtheilen Phenylhydrazin-Verbindungen gewinnt, in der Deutung derselben eine gewisse Vorsicht walten lassen müssen. Handelt es sich um eine Verbindung vom Schmelzpunkt des Pentosazons, so kann man durch die Elementaranalyse entscheiden, ob eine Pentose vorliegt. Bei einer Verbindung jedoch, welche nach allen ihren Eigenschaften als ein Hexosazon anzusprechen wäre, kann auch durch die Analyse keine Entscheidung herbeigeführt werden, und man wird in solchen irgendwie zweifelhaften Fällen stets bemüht sein müssen, die Anwesenheit von Glykuronsäure auszuschliessen bzw. zu erweisen. (Ztschr. physiol. Chem. 1900. 29, 59.) *ω*

### Reducirende

### Kraft der Harnes. — Bestimmung des Permanganat-Index und der Harnstoffpermanganat- und Harnsäurepermanganat-Verhältnisse.

Von G. Meillère.

Unter Permanganat-Index des Harnes versteht Verf. dasjenige Quantum Permanganat, welches durch den 24-stünd. Harn verbraucht wird. Zu

<sup>12)</sup> Pharm. Central-H. 1884. 25, 193.

<sup>13)</sup> Vergl. vorst. Mittheil. von H. v. Soden.

seiner Ermittlung darf man nicht so verfahren, dass man das Permanganat in den Harn einlaufen lässt, denn hierbei erhält man schwer eine beständige Färbung; man muss vielmehr einen Ueberschuss des Permanganats anwenden und diesen zurückeritren. Auch darf man, um einen Maassstab für die im Organismus unvollkommen oxydirten Substanzen zu erhalten, nicht in alkalischer Lösung arbeiten. Man lässt 10 ccm Harn, der auf das 10-fache verdünnt wurde, 20 ccm verd. Schwefelsäure (1:2), 60 ccm Wasser und 10 ccm 1-proc. Permanganatlösung 1 Std. in gut verschlossenem Kolben stehen, giesst dann in 10 ccm einer schwefelsauren Lösung von Mohr'schem Salz (124,04 g desselben und 100 ccm Schwefelsäure in 1 l) und titirt mit 1-proc. Permanganatlösung bis zur Rothfärbung. Die verbrauchte Menge Permanganat mit der Anzahl ccm der 24-stünd. Harnmenge multiplicirt, ergibt den Index. Da derselbe sich sehr leicht ändert, muss man das Mittel von 3 an einem Tage ausgeführten Bestimmungen nehmen. Bei der Beurtheilung sind dann die für Harnstoff und Harnsäure sich ergebenden Permanganatwerthe in Betracht zu ziehen. Bei eiweisshaltigen Harnen sind 10 ccm vorher zum Kochen zu erhitzen, nach Erkalten auf 100 ccm aufzufüllen und zu filtriren. Die für zuckerhaltige Harnes erforderliche Correction ist etwas complicirt, da die verbrauchte Permanganatmenge der des Zuckers nicht genau proportional ist. (Les nouv. remèdes 1900. 16, 112.) *sp*

### Ueber die Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf Harnsäure.

Von Ad. Jolles.

Verf. hat die Kreidl'schen Versuche mit reinen Harnsäurelösungen wiederholt und die Beobachtung Kreidl's bestätigt, dass bei kürzerer Einwirkung der Jodlösung mehr Jod zur Veränderung der Harnsäure verbraucht wird, als bei längerer Einwirkung, nur ist diese Erscheinung nicht auf das eigenthümliche Verhalten des Harnsäure-Moleküls, sondern nur auf die bereits angegebenen secundären Reactionen zurückzuführen. Die Versuche bestätigen ferner die Angabe, dass bei genauer Einhaltung der Einwirkungsdauer von ¾ Std. die zur Veränderung der Harnsäure nothwendige Jodmenge in proportionellem Verhältnisse zu der verwendeten Harnsäuremenge steht. Nichtsdestoweniger kann diese Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn für die Zwecke der Praxis nicht erstlich weiter in Betracht kommen. Auch die v. Hübl'sche Jodlösung erwies sich zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure als nicht geeignet, weil unter den eingehaltenen Bedingungen selbst nach 48-stünd. Dauer der Einwirkung die Veränderung der Harnsäure noch nicht als beendet anzusehen ist. Ferner fand Verf., dass die zur Oxydation derselben Harnsäuremenge erforderlichen ccm Permanganat nicht constant sind, sondern dass Differenzen resultiren, die um so grösser sind, je grösser die von vornherein zugesetzte Permanganatmenge ist. Die Oxydationsversuche der Harnsäure in alkalischer Lösung ergaben, dass der Permanganatverbrauch abhängig ist 1. von der Anzahl der hinzugefügten ccm Permanganatlösung, 2. von der Kochdauer und 3. von der Gegenwart von Salzen, so dass diese Methode zur quantitativen Harnsäurebestimmung in Harnen sich nicht vortheilhaft verwerthen lässt. (Ztschr. physiol. Chem. 1900. 29, 193.) *ω*

### Ueber die Schicksale der Seifen im Thierkörper etc.

Von I. Munk.

Nachdem Bottazzi gefunden zu haben glaubte, dass die Giftigkeit der Seifenlösungen, mindestens zum grössten Theile, dem frei gewordenen Natronhydrat zu verdanken ist, das sie enthalten oder, wohl richtiger, das sich aus ihnen dissociirt, schien es dem Verf. angebracht, über die Wirkungen der intravenös eingeführten, verdünnten Natronlauge selbst Erfahrungen zu sammeln, und diese haben Bottazzi's Angaben in keiner Weise bestätigt. Danach bleibt es dabei, dass die Natronseifen bei ihrer intravenösen Einführung als solche giftig sind und nicht, wie Bottazzi schliesst, ihre Giftigkeit „zum grössten Theile wenigstens“ dem dissociirten Natronhydrat verdanken; haben doch solche Gaben von letzterem, wie sie sich selbst unter der unmöglichen Annahme vollständigster Dissociation abspalten können, auch nicht im Entferntesten die deletäre Wirkung der Natronseifen. (Centralbl. Physiol. 1899. 13, 647.) *ω*

### Die physiologische Wirkung der Protamine und ihrer Spaltungsproducte.

Von W. H. Thompson.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass die Protamine deutlich giftige Wirkung besitzen. Sie erniedrigen den Blutdruck stark, verzögern die Blutgerinnung, vermindern die Zahl der im Kreislauf anwesenden Leukocyten und üben endlich einen eigenthümlichen Einfluss auf die respiratorischen Functionen aus. Die Blutdruckerniedrigung kann erklärt werden durch peripherischen oder directen Einfluss auf die Gefässwände; freilich ist es auch wahrscheinlich, dass eine Schwächung des Herzens eine Rolle bei ihrem Zustandekommen spielt. Wenn die Protamine durch Hydrolyse in Protone übergeführt werden, so sind die giftigen Eigenschaften sehr vermindert. Die letzten Spaltungsproducte, die Hexonbasen, und der daneben bleibende, chemisch noch nicht völlig bekannte Rückstand besitzen überhaupt keine giftigen Eigenschaften. Diese müssen daher in der Constitution des gesammten Protamin-Moleküls begründet sein. (Ztschr. physiol. Chem. 1900. 29, 1.) *ω*



## Ueber die Verdauung des Fibrins und des Eiweiss durch das Papaïn und über eine neue Farbreaction der erhaltenen Producte.

Von V. Harlay.

Nachdem Verf. festgestellt hat, dass man durch die Tyrosinase von *Russula delica*<sup>14)</sup> die peptischen Verdauungsproducte des Fibrins und Eiweiss von den entsprechenden pankreatischen Producten unterscheiden kann, indem diese mit dem Reagens eine rothe, durch das Tyrosin schwarz werdende Färbung geben, jene aber erst eine rothe, dann eine grüne Färbung, untersuchte Verf. die Einwirkung jenes Reagens auf die durch das Papaïn mit den gleichen Eiweissstoffen gebildeten Körper. Verf. benutzte, um mit reinem Papaïn zu arbeiten, den Latex aus *Carica hastifolia*. Die mit Fibrin zusammengebrachten Proben des Latex in Chloroform wurden mit Tyrosinase enthaltender *Russula*-Glycerinlösung versetzt. Es entstand zunächst eine Rosafärbung, danach eine ziemlich intensiv rothe Färbung. Nach einigen Stunden färbten sich die Lösungen grün, bis auf eine, welche vorher gekocht worden war und braun wurde. Die grüne Färbung unterscheidet sich von der durch peptische Verdauung hervorgerufenen durch grössere Farbenreinheit: sie geht mehr in's Blaue über. Es scheint, als ob die durch Tyrosinase auf papaïtische und peptische Verdauungsflüssigkeiten hervorgebrachten Farbkörper identisch sind, und dass bei der peptischen Verdauung diese Färbung von verschiedenen färbenden Substanzen begleitet ist, welche durch Reduction mit Zink und Salzsäure zerstört werden können. Diese Eigenschaft stellt die papaïtische Verdauung weit ab von der pankreatischen und nähert dieselbe der peptischen Verdauung. (*Journ. Pharm. Chim.* 1900. 6. Sér. 11, 172.)  $\gamma$

### Notiz über die Wirkung der Wärme auf das Papaïn.

Von V. Harlay.

Was die durch die Tyrosinase in papaïtischen Verdauungsproducten hervorgebrachte Färbung anbetrifft, so ist dieselbe, die Intensität ausgenommen, in allen Fällen gleichartig. Selbst dann erhielt man eine rothe, danach grüne und zwar sehr deutliche Färbung, wenn die Verdauung zu den schwächeren gehörte. Es ist also klar, dass die Einwirkung der Wärme nur die Verminderung oder das Ausbleiben des Verdauungsvermögens des Fermentes bedingt, aber keine Aenderung im Verdauungsvorgange herbeiführt. (*Journ. Pharm. Chim.* 1900. 6. Sér. 11, 268.)  $\gamma$

### Ueber Oxydation von krystallisirtem Eiereiweiss mit Wasserstoffsperoxyd.

Von Fr. N. Schulz.

Aus den Versuchen des Verf. kann man den Schluss ziehen, dass durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Eiereiweiss ein neuer Körper (Oxyprotein) entsteht, von dem allgemeinen Charakter der Oxyprotsulfonsäure, der nach seiner elementaren Zusammensetzung als Oxydationsproduct aufzufassen ist. Das Oxyprotein ist ein reines Oxydationsproduct und stellt ein nicht durch Abspaltungen verändertes Eiweiss dar. Die Oxyprotsulfonsäure steht auf derselben Oxydationsstufe wie das Oxyprotein. Die Unterschiede beruhen auf der abspaltenden Wirkung der Kalilauge. Dies geht hauptsächlich daraus hervor, dass der durch Alkali abspaltbare Schwefel des Eiweiss nicht oxydirt ist (wie Maly annahm), sondern nur so verringert ist, dass er erst durch feinere Methoden zum Nachweis gelangen kann. Die früher beobachtete Bildung von Pepton durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Eiweiss ist keine reine Wirkung des Superoxyds, sondern beruht darauf, dass dasselbe die hydrolysirende Wirkung von Säuren bzw. Alkalien unterstützt und verstärkt. Das nach dem Säureverfahren hergestellte krystallisirte Eiereiweiss unterscheidet sich in seiner elementaren Zusammensetzung von dem nach dem alten Hofmeister'schen Verfahren dargestellten, und zwar so, dass die Annahme einer Hydratbildung bei dem Säureverfahren nahe liegt. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1900. 29, 86.)  $\omega$

### Antagonismus zwischen Cocaïn und den Hypnotica.

Von Gioffredi.

Versuche an Hunden erwiesen einen vollkommenen Wirkungsantagonismus, der sich in allen organischen Functionen deutlich zeigt, zwischen Cocaïn und Chloralhydrat, Paraldehyd, Urethan und anderen Hypnotica. Vergiftungen mittels einer die giftige Dosis um das Doppelte überschreitenden Dosis Cocaïn wurden durch die Hypnotica überwunden. Doch besteht keine Reciprocität, indem Cocaïn als Gegengift gegen die Hypnotica nicht wirkt. (*Ann. Farm. Chim.* 1899. 1, 534.)  $\zeta$

### Behandlung der Unterschenkelgeschwüre mit Crurin Edinger.

Von Karl Steiner.

#### Die Behandlung des Unterschenkelgeschwürs mit Crurin.

Von Max Joseph.

Auf Grund der Theorie von der Selbstdesinfection und des Vorkommens von Rhodanaten im Speichel glaubte Edinger von derartigen Verbindungen therapeutische Erfolge erwarten zu können. Das von ihm zuerst gewonnene Chinolin-Wismuthrhodanat ( $C_9H_7N.HSCN$ )<sub>2</sub>Bi(SCN)<sub>3</sub> ist das von Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachte Crurin, ein grobkörniges roth-gelbes Pulver von etwas scharfem Geruch, bei 76° schmelzend, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Verf. verwendeten es mit Erfolg auch bei hartnäckigen Fällen von

Unterschenkelgeschwüren neben der nach Natur der Krankheitsursache erforderlichen specifischen Behandlung. Es befördert vor Allem die Regeneration der Epidermis. Unmittelbar nach der Application tritt Schmerzgefühl ein, das aber sehr bald schwindet, besonders wenn das Crurin nicht rein, sondern mit der gleichen Menge Amylum gemischt zur Anwendung gelangt. (*Therapeut. Monatsh. Januar; Dermatol. Centralbl.* 1900. 3, No. 5.)  $sp$

### Ueber Oxycamphor.

Von Hans Neumayer.

Bei gesunden Personen bewirkt die Verbindung, welche in alkoholischer Lösung Oxaphor benannt wird, keine Störung. Die Pulsfrequenz wird nicht in deutlicher Weise beeinflusst, die Herzthätigkeit bleibt regelmässig, der Blutdruck zeigt keine Abnahme, die Athemfrequenz zwar geringe, aber keiner Regel folgende Abweichungen. Bemerkenswerth ist, dass der Athem nach dem Gebrauch von Oxycamphor länger angehalten werden kann als vorher. Bei Personen mit Dyspnoë in Folge von Circulationsstörungen oder Lungenerkrankungen tritt vollkommene Beruhigung der Athmung ein, die Athemzüge erscheinen vertieft und regelmässig. Irgendwelche Nebenerscheinungen wurden auch hier nicht beobachtet. Eine Gewöhnung an das Mittel kann eintreten. (*Münchener medicin. Wochenschr.* 1900. 47, 349.)  $sp$

### Naphthalin gegen Oxyuris vermicularis.

Von A. Borini.

Der Verf. berichtet über einen Fall, wo Oxyuris vermicularis, der verschiedenen anderen wurmtreibenden Arzneimitteln widerstand, durch Darreichung des Naphthalins (1,5 g pro die) getödtet wurde. (*Ann. Farm. Chim.* 1899. 1, 550.)  $\xi$

Camphorgeist gegen Taenia Solium. (*Ann. Farm. Chim.* 1899. 1, 528.)

Ueber die histo-chemischen Modificationen der Magenschleimhaut unter dem Einfluss einiger Arzneimittel. Von Teohari und Vayas. (*La semaine médicale* 1900. 20, 100.)

Assimilation des Eisens. Von Emil Abderhalden. (*Ztschr. Biolog.* 1900. 39, 193.)

Untersuchungen über das Verhalten animalischer Nahrungsmittel im menschlichen Organismus. Von H. Micko, P. Müller, H. Poda und W. Prausnitz. (*Ztschr. Biolog.* 1900. 39, 277.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Ueber die sogen. desinficirenden Seifen.

Von C. Tonzig.

Zur Erweiterung der Studien von Pellizzari und von Curzio über Phenol, Sublimat und andere desinficirende Substanzen enthaltende Seifen, aus denen es sich ergab, dass diese Substanzen bei der Mischung mit Seife ihre bakterientödtende Wirkung verlieren, hat nun der Verf. Versuche mit Creolinseifen angestellt. Diese Versuche haben gleichfalls erwiesen, dass auch bei dieser Mischung die desinficirende Kraft der Seifen nicht erhöht wird. (*Ann. Farm. Chim.* 1899. 1, 540.)  $\zeta$

### Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweisszersetzungsproducten im Emmenthaler Käse, nebst einigen Bemerkungen über die Reifungsvorgänge.

Von Ed. von Freudenreich und Orla Jensen.

Nach Bondzynski ist charakteristisch für Hartkäse die Vermehrung des Amidstickstoffs. Die vorliegenden Versuche sollen beweisen, dass die Milchsäurefermente, welche nach früheren Versuchen v. Freudenreich's in der Milch Eiweiss in lösliche Form überzuführen vermögen, auch jene typische Umwandlung bei der Reifung des Käses zu bewirken im Stande sind. Es wurde Milch bei 68—70° pasteurisirt, dann mit Culturen in Milchzuckerbouillon und Molken zugleich mit der Labflüssigkeit versetzt. Als Bakterienkamen zur Anwendung ein in Hartkäsen stets vorkommender, wahrscheinlich mit *Bac. lactis acidi* identischer Bacillus, ein früher beschriebener Bacillus  $\alpha$ , die ebenfalls früher beschriebenen Bacillen  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , welche gleichfalls aus Käse gewonnen wurden, andererseits als Repräsentant der Tyrothrix-Gruppe *Tyr. tenuis*. Es wurden theils kleine Versuchskäse, theils aber auch grosse der üblichen Form gefertigt. In gewissen Zeiträumen erfolgte die Untersuchung sowohl bakteriologisch wie chemisch nach Bondzynski. Dabei dürfen zur Filtration Chamberland-Kerzen höchstens unter besonderen Vorsichtsmaassregeln benutzt werden, da sie leicht grössere Mengen löslicher Eiweisskörper zurückhalten. Die Versuche im Grossen zeigten, dass Hartkäse aus pasteurisirter Milch nicht ganz vollwerthig sind. Immerhin zeigte sich hier ebenso wie bei den Versuchen in kleinerem Maassstabe, dass die Milchsäurefermente die specifischen Reifungserscheinungen hervorrufen, während die Tyrothrix-Art ohne jeden Einfluss darauf war. Begünstigend wirkt vielleicht ein durch das Pasteurisiren nicht abgetödteter verflüssigender Bacillus oder wahrscheinlicher das von Babcock und Russell jüngst beschriebene Enzym, welches gleichfalls bei der Reifung tritt Verlust an löslichen Substanzen ein. Ferner wurde das Auftreten von Lecithin und von Spuren Glycerinphosphorsäure beobachtet. (*Centralbl. Bakteriolog.* 1900. 27, 12, 38, 72, 112, 140.)  $sp$

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 248, 258.



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

**Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Analcim und Leucit.**  
 Von F. W. Clarke und George Steiger.

Die Versuche mit Ammoniumchlorid zerfallen in 2 Reihen. Bei der 1. Versuchsreihe wurde das gepulverte Material, mit der 4-fachen Gewichtsmenge Ammoniumchlorid sehr innig verrieben, in einem offenen Tiegel erhitzt. In der 2. Versuchsreihe wurde an Stelle des offenen Tiegels eine zugeschmolzene Röhre benutzt. Im ersten Falle wird ungefähr die Hälfte des Natrongehaltes im Analcim in Natriumchlorid verwandelt, während variable Mengen Ammoniak aufgenommen werden. Dagegen wurde beim Erhitzen im geschlossenen Rohre die ganze im Analcim vorhandene Natronmenge in Natriumchlorid übergeführt, während das ganze in Freiheit gesetzte Ammoniak von dem Silicatrückstande aufgenommen wurde. Die neue Verbindung stellt sich als ein wasserfreier Ammoniumanalcim  $NH_4AlSi_2O_6$  dar, d. h. also als ein Analcim, in welchem das Natrium durch Ammonium ersetzt ist. Im offenen Tiegel hatte nur eine partielle Reaction zwischen dem Analcim und dem Ammoniumchlorid stattgefunden. Ferner verläuft die Reaction, welche bei  $350^\circ$  im offenen Tiegel stattfindet, bei höheren Temperaturen in umgekehrter Richtung, und wasserfreier Analcim oder ein Isomeres dieses Körpers wird regeneriert, Ammonium und Natrium wechseln wieder ihre Plätze und der ursprüngliche Zustand des molecularen Gleichgewichts wird wieder hergestellt. — Bei dem analogen Leucit wird ebenfalls das Kali in demselben durch obige Reactionen durch Ammoniak ersetzt. Aus dem Leucit entsteht die gleiche Ammoniumverbindung wie aus dem Analcim. Das bei einem Versuche, das Ammonium durch Calcium zu ersetzen, erhaltene Product kam in seiner Zusammensetzung dem meteorischen Mineral Maskelynit nahe, welches von Groth als ein Calciumleucit angesprochen worden ist. — Mit einer Reihe anderer Mineralien sind von dem Verf. Vorversuche angestellt worden, um diese beim Analcim und Leucit ausgeführte Reaction im geschlossenen Rohre bei  $350^\circ$  zu prüfen. In den meisten Fällen trat dieselbe ein. Aus der Reaction kann man ferner schliessen, dass Analcim und Leucit keine wirklichen Metasilicate sind, sondern Pseudoverbindungen; entweder sind sie Salze einer polymeren Metakieselsäure, oder aber sie sind Gemische von Ortho- und Trisilicaten. (Ztschr. anorg. Chem. 1900. 23, 135.) δ

**Die Kohlenlager der Bäreninsel.**

Von Möllmann.

Mehrere in letzter Zeit nach der zwischen Spitzbergen und der Nordküste Norwegens gelegenen Bäreninsel entsandte Expeditionen haben die nutzbaren Bodenschätze der Insel untersucht. Durch ihre Kohlenlager wird die bisher herrenlose Insel als Kohlenstation für die Hochseefischerei noch von Bedeutung werden. Die Steinkohlenformation der Insel gehört nach Heer und Nathorst der sogen. Ursa-Stufe an, welche zwischen Devon und Carbon gelegt wird und mit keiner mitteleuropäischen Formation verglichen werden kann. Das Steinkohlengebirge des Eilandes tritt in flacher wellenförmiger Lagerung auf, namentlich an der Ostküste. Die Flötze steigen z. Th. langsam, aus dem Wasser kommend, an, an anderen Stellen tauchen sie wieder unter den Meeresspiegel. An der Westküste werden die Kohlen vermuthlich von einer 50 m mächtigen devonischen Schicht überlagert. In den untersten Schichten des Mount Misery, des grössten Berges, finden sich Kohlenflötze. In dem mit einer Stärke von 120 m an der Tagesoberfläche erscheinenden Steinkohlengebirge treten 28 verschiedene Flötze mit einer Mächtigkeit von 12 m auf; die einzelnen Flötze sind wenige cm bis 1,50 m mächtig und sind in Thonschiefer-, Schiefer- und Sandsteinschichten eingebettet. Der Verf. erklärt 3 Flötze für abbauwürdig, vielleicht sind es auch noch andere. Das Hauptflötz an der Mitte der Ostküste ist 1,5 m mächtig und giebt vorzügliche Kohle, Hangendes und Liegendes sind eisenschüssiger Schiefer; das 2. Flötz tritt südlich des englischen Flusses zu Tage, ist vielleicht mit dem ersten identisch, hat aber zwei Bergemittel, es ist 1,40 m mächtig. Das 3. Flötz scheint durch eine grössere Gebirgsstörung bald in grössere Tiefe verworfen zu sein. Der Verf. hat noch ein Rotheisensteinflötz gefunden, welches jedoch für den Abbau zu wenig mächtig ist. (Glückauf 1900. 36, 225.) m

Das Steinkohlenbecken in der holländischen Provinz Limburg. Von F. Büttgenbach. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 81.)

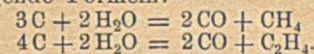
**12. Technologie.**

**Erhöhung der Backfähigkeit von Steinkohle.**

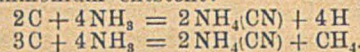
Von H. Schild.

Bei dem Verkoken magerer Steinkohlen erhält man je nach der Kohlensorte entweder ein schwarzes Kohlenpulver oder graues Kokspulver. Gut backende Kohle kann durch Auskochen mit viel Wasser oder verdünnter Magnesiumchloridlösung in eine Kohle verwandelt werden, welche schlecht oder gar nicht backenden Koks giebt. Dampft man diese Waschwässer ein und setzt den Rückstand schlecht backenden Kohlen (oder den ausgelaugten) zu, so erhalten diese ihre Backfähigkeit wieder. Die gleichen Eigenschaften, wie jener Rückstand, zeigt das Lignin, welches reichlich in Abfalllaugen der Sulfitcellulose-Bereitung sich findet. Kocht man

die Lauge ein, so scheidet sich der darin enthaltene Gyps ab, welcher sonst beim Vermischen der Lauge mit der Kohle beim Verkoken dem Koks einen Schwefelgehalt und erhöhten Aschengehalt ertheilen würde. Da die Lauge Kohlenwasserstoffe enthält, so hilft dieser Umstand der Gasarmuth der Kohle etwas auf, andererseits wird durch die Feuchtigkeit beim Glühen eine Menge Gas erzeugt, welches den vorhandenen Sauerstoff verbraucht und so die Aschenmantelbildung verhindert. Verf. giebt für den Vorgang folgende Formeln:



Diese Reaction geht erst in der Phase des Verkokungsprocesses vor sich, in welcher das Ammoniak auf den Kohlenstoff chemisch einwirkt, wobei Cyanammonium entsteht:



Dieser Vorgang fördert ebenfalls den Verkokungsvorgang, man setzt deshalb der Lauge schwefelsaures Ammon zu, wodurch gleichzeitig der im Lignin enthaltene Kalk in Gyps umgewandelt wird. Auf die Gewinnung der Nebenproducte wirkt der Laugenzusatz nicht schädlich. (Glückauf 1900. 36, 205.) m

**Ueber den Nachweis von Verfälschungen in Erdölrückständen.**

Von K. W. Charitschkow.

Von der Ansicht ausgehend, dass die fractionirte Destillation, welche bisher ausschliesslich zum Nachweise der Verfälschungen in Erdölrückständen benutzt wurde, in kleinen Laboratorien, sowie bei der Prüfung der Schiffsladungen wegen Mangel an Apparaten undurchführbar ist, versuchte Verf. die Trennung der Einzelbestandtheile der Erdölrückstände auf kaltem Wege durch Lösungsmittel, also auf die schon früher von Riche und Halphen, Aisinman, Engler, Böhm, Pawlewski, Filemonowicz und Zaloziecki versuchte Weise. Verf. untersuchte die Einwirkung von  $91,5^\circ$  Aethylalkohol, wasserfreiem Aceton und von einem Gemisch von Amyl- und Aethylalkohol auf die Erdölfraktionen. Am charakteristischsten zeigte sich das Verhalten des Aethylalkohols; gleiche Raumtheile Aethylalkohol und der untersuchten Flüssigkeit wurden 40 Minuten lang geschüttelt. Dabei lösten sich:

	Spec. Gew.	Proc.
Von bis $50^\circ$ siedendem Benzin . . . . .	0,659	42
zwischen $50^\circ$ und $60^\circ$ siedendem Benzin . . . . .	0,666	38
bis $90^\circ$ siedendem Benzin . . . . .	0,6966	28
Erdöl aus Grosny . . . . .	0,908	4
Erdöl aus Baku . . . . .	0,867	2
Petroleum aus Baku . . . . .	0,8236	6
Petroleum aus Grosny . . . . .	0,8176	9
Petroleumdestillat . . . . .	0,8222	8
Schwerbenzin . . . . .	0,7513	16
Erdölrückständen aus Grosny . . . . .	0,9185	10
„ „ „ . . . . .	0,9355	6
„ „ „ . . . . .	0,9445	1
„ „ „ Baku . . . . .	0,914	1
Oeldestillationsrückständen aus Baku . . . . .	—	ca. 0,5

Während in allen diesen Fällen eine nachherige Trennung der beiden auf einander wirkenden Flüssigkeiten in eine Alkohol- und eine Kohlenwasserstoffschicht erfolgt, verhalten sich Gemische von 1 Th. Schwerbenzin mit 1 oder 2 Th. Oelgoudron (Rückstand der im Vacuum durchgeführten Schmieröldestillation) vom spec. Gew. 0,992 dem Aethylalkohol gegenüber ganz anders; es findet auch nach längerem Stehen keine Trennung der Schichten statt, man bemerkt nur eine bedeutende Abscheidung von Asphaltpartikeln an den Wandungen. Da die hauptsächlichste Verfälschung der Petroleumdestillationsrückstände eben solche Gemische von Schwerbenzin mit Oelgoudron ausmachen, könnte also Aethylalkohol zur Erkennung dieser Verfälschungen dienen. Eine Verfälschung des Erdöls und der Erdöldestillationsrückstände mit den Säureabfällen der Petroleumreinigung hält Verf. für höchst unwahrscheinlich, weil die Säureabfälle weder im Erdöl, noch in Kohlenwasserstoffen überhaupt löslich sind. (Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1899. 14, 251.) *iz*

**Wie soll doppeltschwefligsaurer Kalk bei seiner Verwendung als Antisepticum im Gährungsgerberbe beschaffen sein?**  
 Von E. Donath.

In letzter Zeit wurde bei Untersuchungen von eingesandten doppeltschwefligsauren Kalkproben häufiger bemerkt, dass die freie schweflige Säure, die die Präparate in genügender Menge enthalten sollen, theils ganz, theils bis auf geringe Mengen verschwunden war und dadurch die betreffenden Präparate als bakterien- und pilztödtende Mittel mehr oder weniger unbrauchbar geworden waren. Gerade das Vorhandensein von 5—6 Proc. freier schwefliger Säure bedingt durch ihr Bestreben, gierig Sauerstoff aufzunehmen und damit Schwefelsäure zu bilden, die antiseptische Wirkung der doppeltschwefligsauren Kalklösung. Obiger Gehalt an freier schwefliger Säure wird von den meisten Fabriken garantirt. Verf. theilt einige Analysen von doppeltschwefligsauren Kalklösungen mit.

Spec. Gew.	Schweflige Säure		Schwefelsäure.	Kalk.
	frei.	gebunden.		
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1,0869	3,42	1,27	0,56	—
1,0955	2,75	2,31	1,24	—
1,113	1,07	5,25	1,13	0,11
1,122	0,93	6,75	2,96	0,17
1,0998	0,63	0,44	15,59	—



Die sauren schwefligsauren Kalklösungen werden am besten im geschlossenen Fasse aufbewahrt, aus dem man mittels Hahn die nöthige Menge entnimmt. In Lösungen, die zu Anfang 6 Proc. schweflige Säure enthielten, waren bei 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur in offenen Gefässen nur noch Spuren von schwefliger Säure enthalten. (Wochenschr. Brauerei 1900. 17, 125.)

#### Ueber die Entwicklung des Blattkeimes auf der oberen Horde.

Von Carl Heim.

Nach Beobachtungen von Grüss kann sich in einem wasserreichen Korne bei 30° C. auf der Horde noch ein enormes Wachsthum vollziehen. So soll sich der Blattkeim bei dieser Temperatur in einer Stunde um etwa 1 mm verlängern. Nach Mittheilungen aus der Praxis wurde derartige Wachsthum in Abrede gestellt. Verf. stellte über diese Frage einige Versuche in der Praxis an. Es wurde Grünmalz mit 44—46 Proc. Wassergehalt direct von der Tenne auf die obere Horde einer Reinke-Darre gebracht, wo es nach Verbleiben von 24 Std. einen Wassergehalt von 25 Proc. aufwies. Es machte sich während dieser Zeit eine auffallende Entwicklung des Blattkeimes bemerkbar; je mehr die Feuchtigkeit im Korne abnimmt, desto mehr tritt die Wachsthumerscheinung zurück. Auch war ein deutlicher Zuwachs der Blattkeimlänge zu constatiren. Weitere Beobachtungen wurden über die Entwicklung des Blattkeimes auf der Schwelke, der Vordarre und der oberen Horde gemacht. Auf der Vordarre verlor das Grünmalz 5 bis 6 Proc. Wasser und gelangte zur oberen Horde mit 38—40 Proc. Wasser. Aus einer Tabelle ist zu ersehen, dass das Hauptwachsthum sich sofort auf der Schwelke vollzieht und nicht allein auf der Vordarre, sondern auch auf der oberen Horde seine Fortsetzung findet. Auch bei diesen Versuchen wurde das Längenwachsthum des Blattkeimes durch Messungen constatirt. Nach der Ansicht des Verf. tritt durch das Wachsthum auf den Horden wohl Substanzverlust ein, doch ist derselbe nicht bedeutend und fällt nicht in's Gewicht. (Wochenschr. Brauerei 1900. 17, 89.)

### 14. Berg- und Hüttenwesen.

#### Schleuderseparator.

Von L. Kleritj und O. Bilharz.

Das Erz wird scharf zerkleinert, nach den Korngrößen klassirt, jede einzelne dieser Korngrößen in einen Schleuderteller eingeführt, durch welchen die Erzpartikelchen gegen einen cylinderförmig gestalteten dünnen, vertical stehenden Wassermantel geschleudert werden. Die Körner des Materials haben natürlich verschiedene Zusammensetzung und verschiedene specifische Dichte, es finden deshalb im Wassermantel, gegen den sie geschleudert werden, die specifisch schwereren Körner einen kleineren, die leichteren einen grösseren Widerstand, sie treten mit verschiedenen Geschwindigkeiten aus, wodurch die Scheidung bewirkt wird. Der cylinderförmige Wasserstrom kann auf- oder absteigende Richtung haben. Die Dicke des Wasserstrahls für Körper unter 1 mm beträgt nur 8—10 mm; bei 2 cm Strahldicke und Körnern von 2 mm ergeben sich z. B. die Austrittsgeschwindigkeiten für Bleiglanz zu 2,500 m, für Schwefelkies 2,1196 m, für Quarz 0,932 m, vorausgesetzt, dass die Körner mit einer Geschwindigkeit von 4 m in die Wasserfläche hineingeschleudert werden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1900. 48, 121.)

#### Talbot's continuirlicher Siemens-Martin-Process.

Seit 6 Monaten wird auf den Pencoyd Iron Works nach dem continuirlichen Siemens-Martin-Verfahren von Benjamin Talbot gearbeitet und zwar in einem kippbaren Ofen nach Wellman, der von Talbot in einigen Theilen modificirt ist. Der Ofen fasst 72,5 t, ein solcher von 110—130 t würde noch billiger arbeiten. Von den 3 Oeffnungen auf der Beschickungsseite dient die eine zum Abziehen der Schlacke, die beiden anderen zur Einführung von flüssigem Metall in den Ofen; gegenüber liegt der Abstich. Das Verfahren besteht nun darin, dass man einerseits einem Stahlbade Zusätze von geschmolzenem Roheisen oder theilweise gereinigtem Eisen und Walzencinder (um die Schlacke anzureichern) macht, andererseits entsprechende Mengen Stahl, sowie Schlacke, deren Oxydationsfähigkeit erschöpft ist, abzieht. Der Process beruht auf der Einwirkung einer hochbasischen eisenhaltigen Schlacke, welche aus geschmolzenem, unreinem Metall Phosphor, Silicium und Kohlenstoff abscheidet. Die Reaction geht sowohl vor sich beim Einfließen der dünnen Schlacke, als auch bei Berührung durch die obenauf schwimmende Schlacke. Lässt man unreines Eisen einfließen, so schwimmt dieses auf dem fertigen reinen Metall, der Hauptmasse des Bades, und kommt so ebenfalls immer mit der Schlacke in Berührung. Die Herstellung des Bades geschieht wie beim gewöhnlichen Martin-Process, dann folgen Zuschläge von Walzencinder, Kalkstein, Eisenerz, um eine Schlackendecke zu bilden. Bei abgesperrtem Gas lässt man das flüssige Metall einlaufen, wobei starkes Aufkochen unter Abgabe grosser Kohlenoxydmengen stattfindet. Nach dem Aufhören der Reaction wird ein Theil der erschöpften Schlacke durch Kippen des Ofens abgegossen; durch Zusatz von Walzencinder, Kalk, Erz erneuert man die Schlacke, lässt einen Theil wieder ab, bis das Fassungsvermögen des

Ofens erreicht ist, dann wird ein entsprechender Theil des Stahles abgegossen und zwar durch eine Abstichöffnung mehrere cm unterhalb der Schlackendecke. Die Rückkohlung erfolgt in der Giesspfanne; ein Wiedereintritt des Phosphors aus der Schlacke in das Bad während der Rückkohlung ist so vermieden. Der im Ofen bleibende Stahl bildet das anfängliche Bad für die neue Charge. Die für ein hohes Ausbringen bei niedrigen Kosten nöthige Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur lässt sich sehr gut bei dem Vorhandensein einer grossen flüssigen Metallmasse erreichen. Andere anfänglich gehegte Befürchtungen haben sich als unbegründet erwiesen. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 263.)

#### Eine eigenartige kieselsäurehaltige Ausblüfung auf Roheisen.

Von B. F. Fackenthal.

Auf den Bruchflächen von Roheisenmasseln von Durham Furnace in Pennsylvania bildete sich eine weisse faserige Ausblüfung, gewöhnlich bestand sie aus kleinen Kügelchen oder dünnen Blättern, unregelmässig in der Form. Shimer führte eine Analyse der Ausblüfung aus und fand: Kieselsäure 94,87 Proc., Eisenoxyd 0,98 Proc., Manganoxyd 0,25 Proc., Titansäure 0,95 Proc., Kalk und Magnesia fehlten, Verlust bei der Verbrennung 2,87 Proc. Letzterer wurde veranlasst durch das Vorhandensein von Graphit. Bei der mikroskopischen Prüfung wurden ausser der Ausblüfung cubische Krystalle von Titancarbid und hexagonale Graphitblättchen gefunden. Der fast 95 Proc. betragende Kieselsäuregehalt deutet auf ungebundenes Silicium oder irgend welche Silicide. Der Ofen ging auf Bessemer-Eisen. Analysen ergaben, dass die nach dem Bruchaussehen verschiedenen Roheisensorten alle fast den gleichen Gehalt an graphitischem Kohlenstoff, aber wechselnde Mengen Silicium enthielten. Der Titangehalt war der höchste in den weichen Eisensorten. Da unter dem Erzmöller auch spanisches Porman-Erz war, welches Spuren Arsen und Blei enthält, so wurde gelegentlich auch etwas Blei gewonnen, welches ca. 52 g Silber pro 1 t Blei enthielt. Beim Ausblasen des Ofens fanden sich grosse Bleimengen in den Mauerritzen. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. Washington Meet. Febr. 1900.)

#### Die Quecksilbergewinnung in Californien.

Von Gustav Kroupa.

Die Werke von New Almaden liefern in letzter Zeit weniger Quecksilber als früher und sind hinsichtlich der Production von der Napa Consolidated Quicksilver Mining Co. bereits überflügelt; die Gesamtproduction Californiens bleibt so ziemlich auf derselben Höhe (1898:1045 t). Nach Symington hält man es in Californien am vortheilhaftesten, alle Erze im Schüttröstofen zu verarbeiten, gröbere Erze, die eigentlich hierfür ungeeignet sind, werden so weit zerkleinert. Für europäische Verhältnisse sind die Kosten der Verhüttung von größerem armen Erze im Schachtofen niedriger. Man baut in Californien Schüttröstöfen für eine Leistungsfähigkeit von 40—50 t in 24 Std. Die neuesten Oefen gehören dem System Hüttner und Scott an; ein solcher in Oat Hill ist genau beschrieben. Nach Ansicht des Verf. stehen die Cermak'schen Schüttröstöfen, auch in der Spirek-Modification, jenen Oefen nicht nach. Die Erze verlieren beim Durchgange durch den Ofen 10 Proc. ihres Gewichtes; bei pyritartigen Erzen kommt man mit weniger Brennstoff aus. Die Condensatoren in Oat Hill sind nur gemauerte Kammern, mit einer Längs- und drei Quermauern. Auch hier sammelt sich das meiste Quecksilber als „Stupp“. Durch Reiben und Röhren in einer Pfanne erhält man einen Theil des Quecksilbers, welcher ca. 30 Proc. der ganzen Quecksilbererzeugung ausmacht. Bei den Condensationskammern entweichen 5 Proc. Quecksilber. Zur Quecksilberbestimmung hat R. Chism als Modification der Eschka'schen Golddeckelprobe empfohlen, Silberfolie zu nehmen. Die Kosten der Probe mit dem Silberdeckel stellen sich aber auf ca. 4 Pf., die Abnutzung des Golddeckels aber nach den Erfahrungen in Idria nur auf 0,003 Pf. Die Modification wird also kaum die eigentliche Methode verdrängen. (Oesterr. Ztschr. Berg- und Hüttenw. 1900. 48, 95.)

Ueber den amerikanischen Eisenhüttenbetrieb in früherer Zeit. Von Ledebur. (Stahl u. Eisen 1900. 20, 266.)

Aussturzvorrichtung für Kästen in Führungen. Von Leckaszewski. (Oesterr. Ztschr. Berg- und Hüttenw. 1900. 48, 93.)

### 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

#### Welches ist zweckmässig die Rolle der Elektrochemie im chemischen Hochschulunterricht?

Von F. Foerster.

Der Verf. vertritt die Ansicht, dass für die Elektrochemie kein Bedürfniss vorliegt, einen von dem der allgemeinen Chemie abweichenden Studiengang einzuführen, wie dies in Erwägung gezogen war. Wohl aber ist ihr in dem Diplomexamen für Chemiker eine Stelle als Prüfungsfach einzuräumen, und es müsste dem Candidaten frei stehen, die kurze Diplomaufgabe im elektrochemischen Laboratorium auszuarbeiten. Um danach den Grad eines Doctor-Ingenieurs zu erhalten, würde auch aus dem Gebiete der Elektrochemie ein Thema bearbeitet werden können. Eine Prüfung in der Elektrotechnik von dem Elektrochemiker zu verlangen, hält Verf. für nicht zweckmässig. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 453.)



### Zur Kochsalz-Zerlegung.

Von R. Lorenz und H. Wehrlin.

Die Versuche, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden, sind bereits vor 3 Jahren angestellt worden. Die Arbeiten Wohlwill's<sup>15)</sup> und Foerster's<sup>16)</sup> über denselben Gegenstand liessen ihre Veröffentlichungen damals unterbleiben, nur in einer kurzen Notiz wies Lorenz<sup>17)</sup> auf sie hin. Können sie auch kaum wesentlich Neues bringen, so können sie doch zur Aufklärung beitragen. Sie wurden mit dem Wehrlin'schen Apparat<sup>18)</sup> angestellt und ergaben hinsichtlich der Vorgänge an der Kathode, dass die an ihr stattfindende Polarisierung der elektromotorische Ausdruck der an ihr sich abspielenden chemischen Reactionen sei, und dass aus den an ihr gemachten Beobachtungen die Superposition der Reactionen bei dem Hypochlorit- und Chloratprocess folge. Die anodischen Vorgänge fassen die Verf. dahin zusammen, dass 1. der primäre Vorgang der Kochsalz-Zerlegung in neutraler und alkalischer Lösung die Hypochloritbildung aus Chlor und Natronlauge ist, 2. dass, solange bei irgend einer Kochsalz-Zerlegung die elektrolitische Gegenspannung der Anode deren Polarisierungsspannung nicht wesentlich überschreitet, auch nicht wesentlich Chlorat gebildet wird, und 3. dass, sobald die elektrolitische Gegenspannung der Anode über ihre Polarisierungsspannung ansteigt, sich diesem Vorgange genau folgend Chlorat aus dem vorhandenen Hypochlorit bildet, was für die Ansicht Wohlwill's spricht, wonach das Chlorat durch die Entladung der Hydroxyl-Ionen entsteht. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 389, 410, 419, 445, 461.)

### Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers und des Silbers.

Von Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod.

Die Hauptpunkte dieser interessanten Arbeit lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: 1. Metallisches Kupfer löst sich in Kupfersulfat unter Bildung von Cuprosulfat, und sobald Säure nicht zugegen ist, bildet sich Kupferoxydul oder -hydroxydul durch Hydrolyse. Die Resultate von Foerster und Seidel finden sich also bestätigt. Speciell wird ein Apparat zum Umkrystallisiren von Kupfer beschrieben, als Ausführung eines Foerster-Seidel'schen Gedankens. 2. Die Sättigung der Lösung im Kupfer-Voltmeter mit Cuprosalz giebt zu hohe Resultate. 3. Um eine Kupferabscheidung im Voltmeter zu erhalten, die dem wahren Aequivalent so nahe als möglich entspricht, ist Folgendes zu beachten: Die Lösung muss so kalt wie möglich sein, damit sich wenig Cuprosalz bildet. Die Lösung muss angesäuert sein, um Hydrolyse zu vermeiden. Die Lösung muss so verdünnt sein, als sich mit der erforderlichen Stromstärke verträgt. Die Stromdichte muss aber mit der Verdünnung ebenfalls herabgesetzt werden. Luft muss sorgfältig fern gehalten werden. (Der von Oettel empfohlene Alkoholzusatz zum Elektrolyten wird gar nicht erwähnt. D. Ref.) 4. Einige nicht unmögliche Fehlerquellen des Silber-Voltmeters werden umgangen; speciell werden Anode und Kathode durch eine poröse Thonwand von einander getrennt, um Convection zu vermeiden. 5. Die elektrochemischen Aequivalente der beiden Metalle ergeben sich zu:

0,0011172 g pro Ampère-Sec. für Silber und zu  
0,0003292 g „ „ „ im Mittel für Kupfer.

Das Aequivalent des Kupfers schwankt je nach dem Gehalt der Lösung an Cuprosalz und muss im Vergleich zum wahren Atomgewicht daher zu hoch ausfallen, da wir hier das Faraday'sche Gesetz für zwei verschiedene Kationen desselben Metalls haben. Die Abweichungen des Aequivalentverhältnisses vom Atomgewichtsverhältniss erklären sich vollständig. (Ztschr. physik. Chem. 1900. 32, 321.)

### Ueber die Leitfähigkeit von heissen Salzdämpfen.

Von A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson.

Nachdem Hittorf zuerst gezeigt hat, dass die Leitfähigkeit der Flammengase durch Gegenwart eines Salzes in der Flamme wesentlich erhöht wird, hat dieser Gegenstand von verschiedenen Seiten eine Bearbeitung erfahren. Die Leitfähigkeit ist namentlich von Arrhenius zuerst als eine elektrolitische angesprochen worden; auch hat dieser Forscher schon eine Theorie des Vorganges gegeben, welche besonders dem Umstande Rechnung trägt, dass das Anion ohne Einfluss ist, dass also verschiedene Salze desselben Metalles in gleicher Concentration in der Flamme die gleiche Leitfähigkeit hervorrufen. In vorliegender Arbeit wird nun die Methode von Arrhenius, das Salz durch Zerstäubung von Salzlösungen in die Flamme zu bringen, in grösserem Umfange durchgeführt, und die theoretischen Vorstellungen, die Arrhenius entwickelte, finden sich bestätigt. Aus den Resultaten lässt sich Folgendes schliessen: Bei kleinen Concentrationen ist die Leitfähigkeit aller Salze desselben Metalles bei derselben Verdünnung etwa dieselbe. Bei höheren Concentrationen ist dies nicht der Fall; die Oxysalze zeigen dann eine grössere Leitfähigkeit, und dieser Unterschied steigt mit zunehmender Concentration, sowie zunehmender elektromotorischer Kraft. Ausserdem ergibt sich, dass bei Chlorkalium und Bromkalium die Leitfähigkeit der Quadratwurzel aus der Concentration annähernd proportional ist. Zwischen Haloidsalzen und Oxysalzen besteht ein charakteristischer Unterschied.

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 244. <sup>17)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 318.  
<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 367. <sup>18)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 143.

Die moleculare Leitfähigkeit wächst mit der Verdünnung. Die Leitfähigkeit ist also jedenfalls elektrolitischer Natur, doch besteht kein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Flammenfärbung, weshalb die Verf. die Flammenfärbung der Gegenwart von Metall im unelektrischen Zustande zuschreiben. (Ztschr. physikal. Chem. 1900. 32, 303.)

### Ueber eine praktische Form von Normal-Elementen und Normal-Elektroden.

Von E. Bose.

Als Gefäss des Normalelementes dient ein Exsiccatorgefäss mit Ringeinsatz und aufgeschliffener Glasplatte, durch welche unten zwei eingeschmolzene Platindrähte enthaltende, mit Quecksilber gefüllte Glasröhrchen als Elektroden gehen. Die positive Quecksilberelektrode reicht in das am Boden des Gefässes befindliche Quecksilber, die negative endet in dem ringförmigen, das erstarrte Amalgam enthaltenden Gefäss. Auf die Lösung wird eine Schicht reinen Paraffinöls gegossen, über der unter dem Deckel ein schmaler Luftraum bleibt. Die Menge der aufgelegten Zink- oder Cadmiumkrystalle wird so bemessen, dass bei allen in Betracht kommenden Temperaturen Sättigung entstehen kann. Die Normal-Elektrode wird ähnlich gebildet, nur befindet sich auf dem Boden und im Ringeinsatz je eine Kalomel-Elektrode, von denen jedoch nur eine gebraucht wird, die andere zur Vergleichung dient, ob und wieviel das Potential der gebrauchten Elektrode sich durch Stromentziehung während der Compensation geändert hat. Zur Verbindung mit der gegen die Normal-Elektrode zu messenden Elektrode dient ein Hahntrichter mit seitlichem Ansatzrohr, der die zur Elektrodenfüllung dienende  $\frac{n}{10}$ -Chloralkaliumlösung enthält. (Ztschr. Elektrochem. 1900. 6, 457.)

### Ueber Accumulatorenkästen.

Von J. B. Höhn.

Die Sammlerkästen werden vielfach aus Hartgummi hergestellt, welcher früher nur aus Kautschuk und Schwefel gemischt wurde, jetzt aber auch oft noch andere Bestandtheile enthält, die ein grösseres Leitungsvermögen als Kautschuk haben. Durch chemische Untersuchung kann ihre Anwesenheit nur schwer festgestellt werden, besser geschieht das durch Bestimmung des spec. Gewichtes. Bei ganz reinen Sorten liegt dieses nicht über 1,20, bei solchen, die gemahlene, von der Fabrikation von Hartkautschukgegenständen herrührende Abfälle enthalten, geht es bis zu 1,25. Beimengungen grösserer Mengen von Mineralsubstanzen, als sie im Hartkautschuk vorkommen oder durch die Beimengung von Schwefel hinzutreten, lassen es noch höher steigen. Es sind dies meist Kreide und Eisenoxyd, aber auch aus Oelen mit Schwefel und Chlorschwefel erhaltene Surrogate kommen vor, die nur schädlich wirken. Die Kästen werden am besten aus Gummiplatten, die in einer Presse zusammengefügt und dann vulcanisirt werden, gefertigt. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 6, 249.)

### Der transportable Watt-Trocken-Accumulator.

Von R. Kieseritzky.

Die Arbeit setzt die Vortheile von Trockensammlern, wie sie von der Berlin-Charlottenburger Strassenbahn gebraucht werden, aus einander. Sie liegen auf der Hand und werden gewiss den Trockensammler zur allgemeinen Verwendung verhelfen, wenn sich die Trockenfüllung dauernd bewährt. (Elektrochem. Ztschr. 1900. 6, 251.)

Die elektrolitische Fällung von Messing. Von J. Livingston und R. Morgan. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 93.)

Ueber die Elektrolyse geschmolzener Salze. Von Richard Lorenz. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 97.)

Zur Kenntniss der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma. Von F. Foerster und F. Jorre. (Ztschr. anorgan. Chem. 1900. 23, 97.)

## 17. Gewerbliche Mittheilungen.

### Untersuchung von Papyrus-(Cigaretten-)hülsen.

Von S. S. Orlow.

Durch mikroskopische Untersuchung wird das Ausgangsmaterial für die Hülsen festgestellt. Das Papier wird zu diesem Zwecke 12 Std. mit Aether macerirt, dann auf einige Minuten in 5-proc. Salzsäure gebracht und zum Schluss mit Wasser ausgekocht. Ausserdem bedient man sich mikrochemischer Reactionen. Die Untersuchung russischer und ausländischer Hülsen ergab, dass sie sich in der Güte von einander nicht unterscheiden. Die besseren Sorten werden aus höchst gereinigten Fasern, Lein, Baumwolle, Hanf gemacht, die niederen Sorten aus Zellstoff von Nadelhölzern. Die Bezeichnung „Reis“ und „Mais“ für gelbliche Hülsen entspricht nicht der Wirklichkeit, denn die Farbe rührt nicht vom Material, sondern von künstlichen Farben her. Die Preisdifferenz der einzelnen Sorten steht in keinem Verhältniss zu ihrer Güte. Spuren Arsen wurden oft in den Hülsen gefunden, Antimon aber nie. Die Asche der Hülsen macht etwa 1,25 Proc. aus. Vom sanitären Standpunkte ist ein Kleben der Hülsen mit stickstoffhaltigen Klebmitteln unstatthaft, nur Hülsen auf mechanischem Wege geschlossen, sog. „ohne Kleister“, sollten zugelassen werden. (Jahresbericht der Moskauer städtischen Sanitäts-Station 1899. Wratsch 1900. 21, 77.)