

Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 20. April 1901.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 32.)

No. 14. Jahrgang XXV.

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).

1. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles.

Von Emil Abel.

Die vorliegende Arbeit enthält für Quecksilber und Kupfer die Ermittlung des gegenseitigen Gleichgewichtes zwischen den einzelnen Oxydationsstufen desselben Metalles. Der speciellen Behandlung des Themas gehen einige Darlegungen allgemeinen Inhaltes voraus, welche die Beziehungen enthalten, die die unmittelbare Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auf derartige Gleichgewichte ergibt. Die Hauptergebnisse, zu denen die Arbeit geführt hat, sind folgende: 1. Die Zweiwerthigkeit des Mercurio-Ions wurde neuerdings erwiesen. 2. Das Gleichgewicht zwischen Mercuri- und Mercurio-Haloiden lässt auf anomale Dissociationsverhältnisse der ersteren schliessen. Die Nichtexistenz einiger Mercurosalze findet an der Hand des Gleichgewichtes eine Erklärung. 3. Beim Schütteln einer CuSO_4 -Lösung mit Kupfer gelangt man zu einem wohl definirten Gleichgewicht. Dasselbe hat einen hohen Temperaturcoefficienten. Bei hoher Temperatur mit Kupfer gesättigte Lösungen lassen daher abgekühlt — entsprechend Foerster's Versuchen — Kupfer auskrystallisiren. 4. Bei zu geringer Concentration der vorhandenen H-Ionen tritt Hydrolyse des gebildeten Cuprosalzes unter Ausfällung von Cu_2O ein. 5. Das in schwefelsaurer CuSO_4 -Lösung gebildete Cuprosalz enthält das Kupfer in Form eines complexen Ions. 6. Wie aus dem Gleichgewichte unter Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung folgt, ist das Kupfer innerhalb dieser complexen Verbindung einwerthig. Betreffs der Werthigkeit der in sehr geringer Anzahl vorhandenen Cupro-Ionen lässt sich keine Entscheidung treffen. 7. Es wurde das Gleichgewicht zwischen Kupferchlorür und Salzsäure untersucht und gefunden, dass das entstehende complexe Ion grösstentheils die Doppelformel Cu_2Cl_4 besitzt. Auch in diesem Falle kann über die Werthigkeit der Cupro-Ionen selbst nichts ausgesagt werden. 8. Aus dem Gleichgewichte zwischen Cupri- und Cupro-Ionen ergeben sich für die meisten Cupri- und Cupro-Salze mit der Erfahrung übereinstimmende Schlüsse auf deren Existenz bezw. Nichtexistenz in höherer Concentration oder in fester Form; im Besonderen wurde die Unmöglichkeit der Darstellung festen Cuprosulfates aus wässerigen Lösungen nachgewiesen. 9. Es wurde die ungefähre Stellung des Kupfers, sofern es Cupro-Ionen zu entsenden vermag, in der Spannungsreihe der Elemente ermittelt. 10. Die Elektrolyse von CuSO_4 -Lösungen, die bis zum Gleichgewicht mit Kupfer behandelt wurden, giebt bei geringer Stromdichte nicht jene Gewichtszunahmen der Kathode, bezw. Gewichtsabnahmen der Anode, die von der Theorie gefordert werden. Es scheidet sich an der Kathode stets zu wenig Kupfer aus. Diese Differenzen sind auch abhängig von der Concentration der Schwefelsäure. 11. Wahrscheinlich superponirt sich bei schwachen Stromdichten über den rein elektrolytischen Vorgang ein Lösungsvorgang, der vielleicht von einer Reduction der Schwefelsäure durch den elektrischen Strom und einer hierdurch hervorgerufenen noch stärkeren Complexbildung der Cupro-Ionen herrührt, wodurch das Gleichgewicht gestört würde und neues Kupfer in Lösung gehen müsste. 12. Trennung von Anode und Kathode und Behandlung der CuSO_4 -Lösung vor Beginn der zur Messung dienenden Elektrolyse mit schwachen Säuren machen, sofern ausserdem im Wasserstoffstrom gearbeitet wird, das Kupfervoltmeter auch für geringe Stromdichten zu einem exacten, aber umständlichen Messinstrument. 13. Das Kupfervoltmeter ist um so genauer, bei je niedrigerer Temperatur es arbeitet. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 26, 361.)

Ueber ein sehr einfaches Ureometer. Von F. Girardet. (Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Sér. 25, 329.)

Einige physikalische Eigenschaften der Salpetersäure. Von V. H. Veley und J. J. Manley. (Chem. News 1901. 83, 145.)

Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln. Von St. Tolloczko¹⁾. (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Januar 1901.)

Dynamische Untersuchungen über die Bromirung aromatischer Körper²⁾. Von L. Bruner. (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Januar 1901.)

¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1900. 24, 773.

²⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1900. 24, 773.

2. Anorganische Chemie.

Ueber die salpetrige Säure.

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

1. Esterification der salpetrigen Säure. Die Esterification der salpetrigen Säure erfolgt auch in verdünnter wässriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung. Am auffallendsten ist dies beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte wässrige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit. Letzteres ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit (Siedep. 80—83° bei 35 mm Druck) von dem specifischen Nitritgeruch, ohne jede Reizwirkung auf Nasen- und Augenschleimhaut. 2. Verseifung der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren. Aethyl- und Amylnitrit werden bekanntlich durch Mineralsäuren äusserst leicht verseift. Wenn die bei der Verseifung entstehende salpetrige Säure durch Oxydation oder auf irgend eine andere Weise entfernt wird, so erfolgt die Verseifung fast augenblicklich und vollständig. 3. Verhalten der salpetrigen Säure gegen Hydroperoxyd. Letzteres oxydirt die salpetrige Säure mit ähnlicher Leichtigkeit zu Salpetersäure wie saure Permanganatlösung. 4. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Alkylnitrite. Diese werden von Hydroperoxyd beinahe ebenso leicht angegriffen wie die salpetrige Säure. Die Nitrite zerfallen durch Oxydation in Salpetersäure und Alkohol. 5. Aethylhydroperoxyd und salpetrige Säure. Aus Aethylhydroperoxyd, Schwefelsäure und Natriumnitrit entsteht Aethylnitrat in einer Ausbeute von 50 Proc. der Theorie. 6. Aus Aethylhydroperoxyd und Aethylnitrit entsteht ebenfalls Aethylnitrat. 7. Aethylhydroperoxyd und Amylnitrit. Das Reactionsproduct wurde systematisch fractionirt, es hatten sich Aethylnitrat und Amylalkohol gebildet; Amylnitrat liess sich nicht auffinden. — Die vorstehend skizzirten Reactionen lassen sich alle von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte aus erklären, wenn man annimmt, dass die salpetrige Säure Wasser oder Derivate des Wassers addiren kann unter Bildung eines Hydrates, das in seiner Zusammensetzung der phosphorigen Säure entspricht, und dass dieses Hydrat wieder Wasser oder Alkohol abspaltet unter Rückbildung der salpetrigen

Säure oder eines Derivates derselben: $\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$

Die Verf. erläutern dies eingehender bei den einzelnen erwähnten Reactionen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 755.)

Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd.

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

Schon 1818 hatte Thénard gefunden, dass Hydroperoxyd das Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt, während letzteres das Hydroperoxyd katalytisch zerlegt, ohne dabei eine Veränderung zu erfahren. Die Theorie Thénard's lässt sich durch folgende zwei Sätze wiedergeben: 1. Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff, als das Hydroperoxyd allein es thut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird. 2. Wenn der Ueberschuss des Hydroperoxyds genügend ist und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt. Die eingehenden Untersuchungen der Verf. haben nun die Angaben Thénard's über die Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroperoxyd vollständig bestätigt, während sie mit den abweichenden Beobachtungen Berthelot's weder in Bezug auf das Volumen des entwickelten Sauerstoffs, noch in Bezug auf die Bildung eines Silbersesquioxyds in Einklang zu bringen waren. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 749.)

3. Organische Chemie.

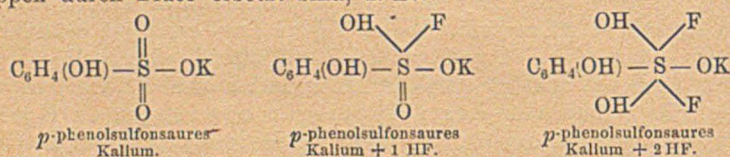
Ueber die Anlagerung von Fluorwasserstoff an Salze der Aethylschwefelsäure und einiger Sulfonsäuren.

Von R. F. Weinland und G. Kappeller.

R. F. Weinland und J. Alfa³⁾ hatten beobachtet, dass aus einer Lösung von Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat in etwa 40-proc. Fluorwasserstoff eine fluorirte Sulfat der Formel $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{H} \cdot 2\text{HF}$ auskrystallisirt.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 200.

Ein diesem entsprechendes fluorirtes Kaliumselenat liess sich auf dieselbe Weise darstellen. Im Anschluss hieran haben die Verf. untersucht, ob auch organische Derivate der Schwefelsäure, nämlich Salze der Aetherschwefelsäuren und der Sulfonsäuren, zu einer Addition von Fluorwasserstoff befähigt seien. Es zeigte sich, dass dies bei mehreren derselben der Fall ist, und dass wie bei den Sulfaten diese Additionsfähigkeit besonders den Kalium-, Rubidium- und zum Theil auch den Cäsiumsalzen zukommt, während die Salze von Natrium, Ammonium und von 2-werthigen Metallen sich nicht mit Fluorwasserstoff verbinden. Die freien Säuren scheiden sich aus flusssäurer Lösung, wenn sie überhaupt daraus krystallisiren, wie z. B. die Salicylsulfonsäure, fluorfrei aus. Die Verf. konnten bis jetzt eine Anlagerung von Fluorwasserstoff nur bei Salzen oder solchen Verbindungen beobachten, die man als innere Salze betrachten kann, wie die Sulfanilsäure. Einige Salze addiren stets nur 1 Mol. Fluorwasserstoff, während andere je nach der Stärke der Säure 1 oder 2 Mol. anlagern (z. B. *p*-phenolsulfonsaures Kalium). Wieder andere vereinigen sich stets nur mit 2 Mol. Fluorwasserstoff; verdünnt man die Flusssäure, so scheidet sich fluorfreies Salz ab, ein Verhalten, welches z. B. das benzolsulfonsaure Kalium zeigt. Keines der Fluorwasserstoff enthaltenden Salze besitzt ausserdem noch Krystallwasser. Man erhält alle diese Fluorwasserstoffsalze durch Verdunstenlassen der Lösung des betreffenden Salzes in Flusssäure. Dabei muss aber die Lösung einen ziemlich grossen Ueberschuss an Fluorwasserstoff enthalten. Die Fluorwasserstoffsalze verlieren den Fluorwasserstoff beim Liegen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Die Verbindungen erscheinen ihrer Constitution nach als 2- oder 4-fach hydroxylierte Sulfate oder sulfonsaure Salze, bei welchen 1 oder 2 Hydroxylgruppen durch Fluor ersetzt sind, z. B.:



(Lieb. Ann. Chem. 1901. 315, 357.)

δ

Ueber Aethylhydroperoxyd.

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

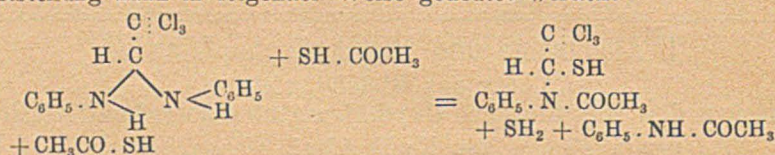
Bei der Einwirkung von Aethylsulfat auf eine alkalische Hydroperoxydlösung entsteht immer neben Diäthylperoxyd etwas Aethylhydroperoxyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.OH}$. Zu dessen Darstellung empfiehlt sich folgendes Verfahren: 100 g Diäthylsulfat wurden mit einer Mischung von 340 g 10,8-proc. Hydroperoxyd mit 345 g 42-proc. Kalilauge geschüttelt, bis eine ausgeätherte Probe nicht mehr Diäthylsulfat nachweisen liess. Die Hauptreaction ist nach 2—3 Std. unter Temperaturerhöhung von 15—20° vorbei; es empfiehlt sich aber, zur Entfernung der letzten Spuren von Diäthylsulfat im Ganzen etwa 10 Std. lang zu schütteln. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird destillirt; das Aethylhydroperoxyd geht hierbei mit Alkohol und Wasser zusammen zwischen 90° und 100° über. Durch wiederholte fractionirte Destillation etc. kann die Lösung concentrirt werden; die concentrirteste Lösung aber, welche die Verf. erhielten, war etwa 80-proc., beigemischt sind Wasser, Alkohol und Spuren von Essigsäure. Von den Salzen des Aethylhydroperoxyds zeichnet sich die Baryumverbindung durch Beständigkeit aus. Das Baryumäthylperoxyd, $\text{Ba} \begin{array}{l} \text{O.O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{O.O.C}_2\text{H}_5 \end{array}$, krystallisirt mit 2 Mol. H_2O , es ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol daraus in feinen Nadeln gefällt. Das Baryumsalz kann man benutzen, um sich eine vollständig reine wässrige Lösung von Aethylhydroperoxyd zu verschaffen, durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure. Die Lösung des Baryumäthylperoxyds giebt mit Calciumsalzen keinen Niederschlag, fällt aber aus Chlormagnesiumlösung das Hydroxyd; ebenso verhalten sich Zinkacetat und Kupfernitrat. Aus Silber- und Quecksilbersalzen fällt es die Oxyde, aus Ferrosalzen Ferrihydroxyd, aus Mangansalzen Braunstein, aus Kobaltsalzen schwarzes Kobaltoxyd, aus Nickelsalzen dagegen grünes Nickelhydroxyd. Dieses Verhalten entspricht ganz dem des Hydroperoxyds. Mit Bleinitrat giebt es einen weissen, käsigen Niederschlag, der schnell gelb wird. Weiter besprechen die Verf. eingehender das Verhalten des Aethylhydroperoxyds gegen Silber, Platin und Quecksilber. Fein vertheiltes metallisches Silber wirkt sehr energisch auf concentrirtes Aethylhydroperoxyd ein und bewirkt unter Umständen sogar eine Explosion desselben. Von verdünnten Lösungen wird moleculares Silber langsam zu Silberoxyd oxydirt, daneben entsteht durch katalytischen Zerfall des Aethylhydroperoxyds Sauerstoff und Aethylalkohol. Platinmohr und Platinschwamm wirken auffallenderweise auf concentrirtes Aethylhydroperoxyd fast nicht ein, verdünnte Lösungen zeigen eine mässige Gasentwicklung. Endlich ist die energische Oxydationswirkung des Aethylhydroperoxyds auf Quecksilber sehr bemerkenswerth. Die Dämpfe der Substanz schwärzen Quecksilber sofort, die Lösungen verwandeln es je nach den Verhältnissen in eine schwarze Masse, in gelbes Quecksilberoxyd oder in weisse Krystalle. — Ferner besprechen die Verf. noch Aethylester der Persäuren oder acylierte Derivate des Aethylhydroperoxyds, welche entstehen durch Einwirkung

des Aethylhydroperoxyds (bezw. des Baryumsalzes) auf Säureanhydride und -chloride, endlich die Einwirkung von Aethylhydroperoxyd auf tertiäre Basen, welche zu Aminoxyden oxydirt werden, sowie auf primäre und secundäre Basen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 738.) β

Ueber ein halogensubstituirtes Aminomercaptan.

Von A. Eibner.

Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf das durch Reaction von Chloral auf Anilin entstehende Trichloräthylidendiphenamin bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Verf. einen aus heissem Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden, farblosen, bis zu 5 mm langen, derben Prismen krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 99°, der als Acetylphenyl- α -aminotrichloräthylmercaptan angesehen werden darf. Seine Entstehung kann in folgender Weise gedeutet werden:



Als Nebenproduct entsteht Acetanilid. Es liegt also hier das erste α -Aminomercaptan (d. h. welches die Aminogruppe am gleichen Kohlenstoffatom wie den Schwefel trägt) vor. Man kann die zu diesem substituirten Aminomercaptan führende Reaction auch als eine Addition von Thioessigsäure an die hypothetische tertiäre Anhydroverbindung aus Chloral und Anilin auffassen. Bei dem Versuche, diese Additionsfähigkeit der Thioessigsäure auf die beständige tertiäre Anhydroverbindung Benzylidenanilin anzuwenden, erhielt Verf. auch ein (allerdings unbeständiges) Additionsproduct $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH.N.C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{HS.CO.CH}_3$. Auch bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Phenylsenföl bei 200°, bei der als Hauptproducte Acetanilid und Schwefelkohlenstoff auftreten, findet intermediär eine Anlagerung von Thioessigsäure statt. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 657.) β

Untersuchungen über die Oxycellulosen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von A. Nastukoff.

Verf. stellte sich, wie schon früher,⁴⁾ Oxycellulose her durch Behandlung von schwedischem Filtrirpapier von Schleicher & Schüll mit Chlorkalk, sowie mit Permanganat (320 g Papier, 3 l Wasser und 300 g Permanganat). Die Oxycellulosen wurden erst mit der 10-fachen Menge 5-proc. Schwefelsäure (die Permanganat-Oxycellulose 1 Std., die Chlorkalk-Oxycellulose 3 Std. lang), dann nach dem Auswaschen während 10—30 Min. mit der 10-fachen Menge 10-proc. Sodalösung erhitzt. Es wurden 60—80 Proc. einer Oxycellulose erhalten, die in Wasser, besonders leicht und schnell in kochendem, löslich ist. Die opalescirenden Lösungen, die im concentrirten Zustande wie Milch aussahen, waren ganz gut filtrirbar und veränderten sich nicht beim Kochen. Schon 5—10-proc. Lösungen sind dick wie Glycerin. Die wässrigen Lösungen dieser Oxycellulosen lassen sich mit einer grossen Anzahl von Salzen (NaCl , Na_2CO_3 , BaCl_2 etc.), Säuren, Alkohol etc. ausfällen, sie sind demnach sehr ähnlich der colloidalen Cellulose von Guignet, von der sie sich aber dadurch unterscheiden, dass sie Fehling'sche Lösung beim Kochen reduciren und mit Phenylhydrazin gelbe Hydrazone geben. Wenn man diese Oxycellulosen aus ihren Lösungen durch eine Säure ausfällt, so bekommt man einen Niederschlag, der beim Trocknen seine Wasserlöslichkeit nach und nach verliert. Dieser unlöslich gewordene Niederschlag geht durch Erhitzen mit 10-proc. Sodalösung wieder in den löslichen Zustand über. Diese löslichen Oxycellulosen sind wahrscheinlich nichts Anderes als die Natriumsalze einer an sich wasserlöslichen Säure, die beim Trocknen in ein unlösliches Anhydrid oder Lacton übergehen. — Verf. hält diese neuen Oxycellulosen vorläufig für nicht identisch mit den durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen β -Oxycellulosen und schlägt vor, diese neuen Producte als γ -Oxycellulosen zu bezeichnen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 719.) β

Ueber Triphenylchlormethan.

Von M. Gomberg.

Verf. wendet sich gegen die neuerliche Veröffentlichung von Norris und Sanders⁵⁾ und reclamirt 1. für sich die Priorität seiner Abhandlung über das Triphenylchlormethan; 2. hat Verf. nach einer anderen Methode als Norris und Sanders gearbeitet; 3. behaupten diese Autoren, dass Natrium auf Triphenylchlormethan ganz und gar nicht reagirt. Verf. bedauert, dass ihm das Feld der Bearbeitung dieses Gebietes nicht reservirt geblieben ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 109.) γ

Ueber die Einwirkung von aromatischen Sulfonchloriden auf Harnstoff.

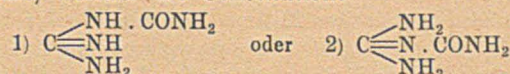
Von Ira Remsen und W. W. Garner.

Vor einiger Zeit fand Elander, dass Benzolsulfonchlorid mit Harnstoff unter Ausscheidung von Salzsäure reagirt und ein Product

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 258; D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 2237.

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 38.

bildet, dem er die Formel $C_6H_5 \cdot SO \cdot N_4H_5C_2O_2 + H_2O$ beilegte, und dessen Entstehungsweise er auf zweierlei Weise zu erklären versucht hat. Die Verf. haben Benzolsulfonchlorid und Harnstoff auf dem Wasserbade erhitzt und erklären das Reactionsproduct als ein Derivat des Guanylarnstoffs, welcher die Constitution:



besitzt. Wahrscheinlich entweicht zuerst in Folge der wasserentziehenden Einwirkung des Sulfonchlorids aus 2 Mol. Harnstoff 1 Mol. Wasser. Dieses reagirt mit dem Sulfonchlorid weiter unter Bildung der Sulfonsäure und von Salzsäure. Die Salzsäure entweicht, während die Sulfonsäure mit der Base ein Salz von der Formel $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5N_4O$ bildet. Dieses Salz ist der benzolsulfonsaure Guanylarnstoff. Die Reaction wurde auf das *p*-Toluolsulfonchlorid, *o*-Toluolsulfonchlorid und auf α - und β -Naphthalinsulfonchlorid ausgedehnt, wodurch ganz analoge Producte erhalten wurden. (Amer. Chem. Journ. 1901. 25, 173.) γ

Ueber die Einwirkung von aromatischen Sulfonchloriden auf Thioharnstoff.

Von Ira Remsen und H. J. Turner.

Die Einwirkung der Sulfonchloride auf Thioharnstoff unterscheidet sich ganz und gar von der Reaction, welche zwischen Sulfonchloriden und Harnstoff stattfindet (*s. vorstehend*). An erster Stelle entzieht der Thioharnstoff dem Sulfonchlorid das Chlor und bildet mit diesem Dithioharnstoffdichlorid, $(CSN_2H_4)_2Cl_2$. Die Reste der beiden Molekeln von Sulfonchlorid reagiren dann mit 2 weiteren Molekeln des Thioharnstoffs, es scheidet sich Schwefel ab, und wahrscheinlich bildet sich Cyanamid. Die Reduction der beiden Sulfonchloridreste führt zur Bildung von Disulfoxyd, z. B. bei Verwendung von Benzolsulfonchlorid zum Benzoldisulfoxyd oder Phenylbenzothiosulfonat Otto's von der Formel $C_6H_5 \cdot SO$.

Die Reaction liefert ausgezeichnete Ausbeuten an Disulfoxyd. Die Einwirkung von *p*-Toluolsulfonchlorid auf Thioharnstoff ist von den Verf. ebenfalls untersucht worden. Sie verläuft ebenso wie beim Benzolsulfonchlorid. (Amer. Chem. Journ. 1901. 25, 190.) γ

Ueber Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren.

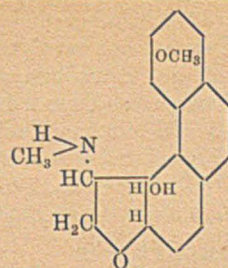
Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

Wird Phthalsäureanhydrid mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung geschüttelt, so werden gleichzeitig die Salze der Phthalmonopersäure und der Peroxydphthalsäure gebildet. Da letztere viel schwerer löslich ist, kann man sie mit Säuren ausfällen und die Monopersäure aus dem Filtrate ausäthern. Die Phthalmonopersäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$, ist leicht löslich in Wasser, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Chloroform und Benzol. Sie riecht nach Chlorkalk, erweicht bei ungefähr 110° unter Gasentwicklung und erstarrt dann gleich wieder zu Phthalsäure, welche bei 184° wieder schmilzt. Beim Kochen mit Wasser wird die Monopersäure in Phthalsäure und Hydroperoxyd gespalten, ebenso beim Behandeln mit überschüssigem Alkali. Peroxydphthalsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{HO}_2\text{C} \end{array} > C_6H_4$, ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus concentrirten Lösungen in Natriumbicarbonat wird sie amorph, aus verdünnten Lösungen in Nadelchen gefällt. Sie schmilzt bei 156° unter Gasentwicklung und verpufft beim Ueberhitzen. In alkalischer Lösung, z. B. beim Stehenlassen der Lösung in Bicarbonat, wird sie schon nach ganz kurzer Zeit in Phthalsäure und Phthalmonopersäure gespalten. Beschrieben wird weiter der Diäthylester der Peroxydphthalsäure (Schmp. 58—59°) und die Terephthaldipersäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH} \end{array}$, deren Mononatriumsalz entsteht durch Schütteln einer Lösung von Terephthalsäurechlorid in Aether mit einer Mischung von Hydroperoxyd und Natronlauge unter Eiskühlung und Sättigen mit Kohlensäure. Die Terephthaldipersäure ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser, wenn auch etwas leichter als Terephthalsäure, auch Alkohol, Aether und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen davon auf. Sie explodirt beim Schlagen und verpufft lebhaft, im Reagensrohr erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, unter Abscheidung von Kohle. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 762.) β

Ueber Thebenidin.

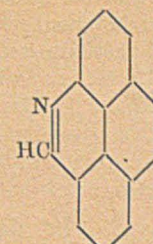
Von E. Vongerichten.

Das Thebenin giebt, mit Zinkstaub der Destillation unterworfen, Pyren und eine Base, Thebenidin, $C_{15}H_9N$. Letztere wurde erhalten als ein zu Blättchen oder flachen Nadeln erstarrendes Oel; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sowie in Aether und Benzol mit blauer Fluorescenz. Aus Benzol krystallisirt, schmolz es bei 144 bis 148°. In Jodmethyl löst sich Thebenidin leicht und aus der Lösung scheiden sich gelbe prismenartige Krystalle der Verbindung $C_{16}H_{12}NJ$ aus, die gegen 240° schmelzen. Für das Thebenidin bringt Verf. folgende Formel in Vorschlag:



Thebenin (Freund)

(D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 767.)



Thebenidin

β

Ueber Wasser-, Halogenwasserstoff-, Ammoniak- etc. -Abspaltung in der Terpenreihe. Von F. W. Semmler. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 708.)
 Ueber die Einwirkung von Anilin und von Ammoniak auf das Chloromethyl des Phenylmethylchlorpyrazols. Von A. Michaelis und E. Gunkel. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 723.)

Ueber Pilocarpin. Von A. Pinner und E. Kohlhammer. 3. Mittheilung. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 727.)

Umwandlungen und Aufspaltung der Cumarilsäure und ihrer Derivate. Von R. Stoermer und G. Calov. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 770.)

Ueber Isoalantolacton, ein bei der Darstellung des Alantolactons erhaltenes Nebenproduct. Von Jul. Sprinz. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 775.)

Notiz über die Bromderivate des Cumarons. Von H. Simonis. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 781.)

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. (51. Abhandl.) Von O. Wallach. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 315, 273.)

Zur Constitution des Chinophthalons und der beiden isomeren Chinophthaline. Von A. Eibner und O. Lange. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 315, 303.)

Ueber die Einwirkung der Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure und der *p*-Nitro-*o*-sulfobenzoësäure auf Harnstoff. Von Willis B. Holmes. (Amer. Chem. Journ. 1901. 25, 202.)

4. Analytische Chemie.

Rübenanalyse nach Krause.

Von Weisberg.

Verf. legt ausführlich die Gründe dar, aus denen er sich gegen dieses Verfahren ablehnend erklärt hat und es für unbrauchbar, ja für bedenklich hält. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 655.)

Die verschiedenen Beurtheilungen des Krause'schen Verfahrens scheinen zwar zum Schlusse zu führen, dass es noch weiterer Ausarbeitung bedarf, und dass ganz bestimmte Arbeitsbedingungen einzuhalten sind (wie auch Krause selbst angab), es dürfte aber mindestens verfrüht sein, diese Methode, die zweifelsohne einen guten und gesunden Kern enthält, aus solchen Gründen ganz zurückzuweisen. λ

Rübenanalyse nach Perroche.

Von Pellet.

Die Vorschläge Krause's erinnern Verf. an jene von Perroche, die er schon 1891 besprach; er recapitulirt in Kurzem die Ergebnisse, die ihn damals nicht befriedigten, und hält dafür, dass richtige und praktisch werthvolle Analysen nur dann zu ermöglichen sind, wenn der Saft im Kleinen genau auf die nämliche Weise dargestellt wird wie im Grossen, d. h. durch Diffusion in passenden Laboratoriumsgeräthen. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 654.)

Interessante Versuche dieser Art hat Bittmann schon vor mehr als 20 Jahren angestellt und dabei auch die noch ütlere einschlägige Literatur angeführt. λ

Rübenuntersuchung.

Von Hinze.

An Claassen's Kritik anknüpfend giebt Verf. zu, sich betreffs der Krause'schen Methode geirrt zu haben, dagegen weist er die übrigen Behauptungen Claassen's, als in solcher Allgemeinheit unzutreffend, zurück; erhebliche Differenzen zwischen Alkohol-Extraction und heisser wässriger Digestion kommen nach seinen Beobachtungen, sowie nach denen anderer Fachleute, thatsächlich vor, und zwar giebt die wässrige Digestion Mehrergebnisse, als deren Folgen in den Betriebsrechnungen „unbestimmbare Verluste“ erscheinen (besonders bei der Diffusion). (D. Zuckerind. 1901. 25, 589.) λ

Bestimmung der Alkalität von Säften, Syrupen etc.

Von Pellet.

Gegenüber Teyssier's Angaben erinnert Verf. an seine eigenen ausführlichen von 1898 und versichert auf Grund mehrjähriger Erfahrungen, dass das richtig bereitete empfindliche Lackmuspapier Pellet's jedem anderen Reagens an praktischer Brauchbarkeit überlegen ist; namentlich kann man es auch benutzen, wenn freie schweflige Säure zugegen ist, während das Phenolphthaleïn in diesem Falle versagt, falls man die Säure nicht vor der Titration durch Erhitzen ausgetrieben hat. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 693.) λ

Quotientenbestimmung in Syrupen und Füllmassen.

Von Pellet.

Verf. bespricht die Zahlenangaben von De Jongh, verweist auf seine eigenen analogen Arbeiten und erörtert die Beziehungen zwischen schein-

baren und wahren Quotienten, die man durch Tafeln und Constanten-Tabellen darzustellen gesucht hat; die Erfahrung hat gezeigt, dass solche zwar für Einzelfälle recht brauchbar und gut zutreffend sein können, aber nicht allgemein anwendbar sind, d. h. man muss dann solche Tabellen für die Producte gewisser Fabriken jedes Mal erst neu aufstellen und sie mit fortschreitender Verarbeitung revidiren und abändern, in Rohrzuckerfabriken oft von 8 zu 8 Tagen. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 689.)

Der praktische Werth der Tabellen dürfte dann aber ein recht fraglicher sein! 1

Ist das Blondlot-Dusart'sche Verfahren in gerichtlich-chemischen Fällen verlässlich?

Von Z. Halász.

Von den beiden Verfahren zum chemischen Nachweise der Phosphorvergiftungen, dem Mitscherlich'schen und dem vereinigten Blondlot-Dusart'schen, erwies sich das erstere bisher als vollkommen verlässlich; dagegen erhoben sich gegen das letztere schon früher, besonders aber in neuerer Zeit in Folge der Abhandlung Selmi's Bedenken, welche aber nicht die allgemeine, sondern nur die für die gerichtliche Chemie in Betracht kommende Verwendbarkeit in Zweifel ziehen. Wenn man aber das aus der Arbeit des Verf. abzuleitende Resultat in Kurzem zusammenfasst, so kann mit ruhigem Urtheil ausgesprochen werden, dass das in das Blondlot-Dusart'sche Verfahren gesetzte Vertrauen selbst in gerichtlich-chemischen Fällen nicht als erschüttert betrachtet werden kann, dass dasselbe sogar in Anbetracht der ausserordentlichen Empfindlichkeit dieses Verfahrens zum Nachweis des Phosphors als Gift immer mit Verlässlichkeit zu benutzen ist, vorausgesetzt, dass der Phosphor bei seiner energischen Oxydationsfähigkeit noch nachweisbar ist. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 26, 438.) 6

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die Bestimmung von Phosphaten in Trinkwässern.

Von A. G. Woodman und L. L. Cayvan.

Folgende Methode giebt nach den Untersuchungen der Verf. die zufriedenstellendsten Resultate: 50 ccm Wasser und 3 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,07) werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird 2 Std. in einem Ofen bei der Siedetemperatur des Wassers erhitzt. Der trockene Rückstand wird danach mit 50 ccm kaltem destillirten Wasser behandelt, das man in mehreren Absätzen zugiebt, und in die zur colorimetrischen Vergleichung dienende Röhre gegossen. Man braucht die Lösung nicht zu filtriren. Nunmehr giebt man 4 ccm Ammoniummolybdatlösung (50 g reines neutrales Salz in 1 l destillirtem Wasser) und 2 ccm Salpetersäure hinzu und schüttelt. Nach 3 Minuten vergleicht man die Farbe der Lösung mit den Standards. Diese werden durch Verdünnung wechselnder Mengen einer Phosphatlösung auf 50 ccm, die in 1 l 0,5324 g reines krystallisirtes Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 100 ccm Salpetersäure (1,07) und destillirtes Wasser enthält, und durch Zusatz obiger Reagentien hergestellt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 96.) 7

Zum Nachweis von Alkohol in der Milch.

Von Uhl und O. Henzold.

Da der Nachweis von Alkohol in geringen Mengen in der Milch meist durch die Bildung von Jodoform nach Zusatz von verdünnter Kalilauge und Jodlösung zum Milchdestillat erbracht worden ist, so liess die Erwägung, dass die Bildung von Jodoform nicht nur bei Anwesenheit von Alkohol, sondern auch von Aldehyd, überhaupt allen Verbindungen mit einer Methylgruppe entsteht, die Vermuthung aufkommen, dass es sich in vielen Fällen nur um einen positiven Ausfall der Jodoformreaction, nicht aber um den unanfechtbaren Alkoholnachweis handelt, und die Verf. stellten daher Untersuchungen über diese Frage an. Aus diesen geht hervor, dass das Entstehen von Jodoform in einem Milchdestillat sowohl, als auch in einem solchen von einer Casein-Aufschwemmung nicht als Beweis für das Vorhandensein von Alkohol gelten kann, vielmehr müssen auch sonstige für Alkohol charakteristische Reactionen ein positives Ergebniss liefern, um mit Sicherheit die Gegenwart desselben annehmen zu können. (Milch-Ztg. 1901. 30, 181.) 6

Studien über den Säuregehalt der Molken.

Von H. Höft.

Da die Frage, ob die Säuremenge der Molken lediglich von der Milch abhängt und also in einem bestimmten Verhältniss zur letzteren steht, oder ob auch noch andere Umstände den Säuregehalt der Molken beeinflussen, noch nicht entschieden ist, so wurden von dem Verf. von diesem Gesichtspunkte aus verschiedene Milchproben auf verschiedene Weise dick gelegt und sowohl die Milchproben unmittelbar vor der Gerinnung als auch die Molken sofort nach der Abscheidung mittels Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein titirt. Die saure Reaction der Molke erwies sich immer geringer als die der Milch, und zwar richtete sich der Unterschied zwischen dem Säuregrad der Milch und demjenigen der daraus gebildeten Molke in erster Linie nach der Ursache der Gerinnung. Wird die Milch durch Lab dick gelegt, so ist der Unterschied zwischen dem Säuregehalt der Milch und dem der Molke immer kleiner als bei

Gerinnung der Milch durch Säure. Die geronnenen Milchproben enthalten in vielen Fällen ungleiche Säuremengen, und dem entsprechend ist auch die Acidität der Molken verschieden; die Unterschiede im Säuregehalte der Molken sind nur gering und übersteigen nur in extremen Fällen 10 Säuregrade, der Säuregehalt der Molken steigt mit zunehmendem Säuregehalt der Milch. Die Temperatur beim Dicklegen der Milch und die Schnelligkeit der Labwirkung scheinen ohne Einfluss auf den Säuregehalt der Molken zu sein; dass im Uebrigen zwischen dem Säuregehalt der Milch und dem der Molken bei verschiedenen Proben ungleiche Differenzen auftreten, ist leicht erklärlich. Das Erwärmen der Milch scheint auf den Säuregehalt der Molken nicht von Einfluss zu sein, dagegen erniedrigt die Filtration der Milch durch Filtrirpapier den Säuregehalt, und zwar in um so stärkerem Maasse, je klarer das Filtrat wird; dasselbe ist bei der Filtration trüber Molke der Fall. Zum Zwecke des Vergleichs der Säuregrade ist es daher wesentlich, ob die Molke durch Decantiren oder Filtriren gewonnen ist, sofern die durch Decantiren erhaltene Molke trüb ist. (Milch-Ztg. 1901. 30, 179.) 6

6. Agricultur-Chemie.

Untersuchungen

über die Düngewirkung der Knochenmehl-Phosphorsäure.

Von O. Kellner und O. Böttcher.

Im Anschluss an die früheren Versuche über die Wirkung der Knochenmehl-Phosphorsäure bei Herbstanwendung haben die Verf. im verflossenen Frühjahr weitere Düngungsversuche mit Superphosphat, Thomasmehl und Knochenmehl ausgeführt, um festzustellen, wie sich die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure bei der Anwendung im Frühjahr gegenüber derjenigen des Superphosphates und Thomasmehles stellt. Als Versuchserde diente ein stark humoser, feinsandiger Lehm, als Versuchspflanze wurde Senf verwendet. Die Art der Gefässe und die Menge und Beschaffenheit der Düngemittel war dieselbe wie bei den früheren Versuchen, nur von kohlenurem Kalk wurden bei einer Reihe von Gefässen 15 g, bei einer anderen 30 g angewendet, weil diese Beigabe bis zur Aufhebung des Aufschliessungsvermögens des Bodens gesteigert werden sollte, was jedoch, wie es scheint, nicht ganz gelungen ist. Aus diesen Versuchen ergibt sich Folgendes: Setzt man die durch die wasserlösliche Phosphorsäure erzielten Mehrerträge = 100, so erhält man für des Verhältniss der Wirksamkeit der Phosphate die Werthe:

| | Phosphatgabe: | | Mittel |
|-------------------------------------|---------------|----------|--------|
| | Einfache | Doppelte | |
| Superphosphat | 100 | 100 | 100 |
| Thomasmehl | 95,6 | 102,3 | 98,9 |
| Knochenmehl I | 45,7 | 48,5 | 47,1 |
| " II | 34,8 | 43,4 | 39,1 |
| " III | 35,9 | 52,0 | 44,0 |
| Mittel der 3 Knochenmehle | 38,8 | 48,0 | 43,4 |

Während bei den früheren Versuchen mit Herbstanwendung der Düngemittel das Wirkungsverhältniss zwischen Superphosphat und Knochenmehl sich auf 100:60—64 stellte, hat es sich hier, wie bei der kurzen Vegetationszeit der Versuchspflanzen zu erwarten war, zu Ungunsten des Knochenmehles beträchtlich erweitert, indem die Wirkung der Phosphorsäure desselben nur 39—48, im Mittel 43 Proc. derjenigen einer gleichen Menge wasserlöslicher Phosphorsäure betrug. Die Zugabe von kohlenurem Kalk hat bei allen Frühjahrversuchen ertragsvermindernd gewirkt, wie aus den berechneten Verhältnisszahlen hervorgeht. Zum Schluss klären die Verf. noch den scheinbaren Widerspruch auf, dass die Phosphorsäure des Superphosphates und Thomasmehles bei Frühjahr-anwendung durch Kalkbeigabe eine Einbusse an ihrer Wirksamkeit erlitt, während bei Herbstanwendung zu Winterroggen ein solcher Einfluss nicht zu erkennen war. Endlich werden in einer Anmerkung die Ausführungen Dafert's, welcher gegen die Schlussfolgerungen der Verf. aus ihren früheren Versuchen Bedenken erhoben hatte, einer Kritik unterzogen. (D. landw. Presse 1901. 28, 194.) 6

Zur Vermehrung der Keimkraft des Rübensamens.

Von Z. Zielinski.

Um das erschwerte Keimen des Samens der Rüben zu erleichtern, wandte Verf. zunächst die Wilfarth'sche Lösung an, die aus Natriumbichromat und Schwefelsäure besteht. Die Keimungsenergie des ungebeizten Samens betrug 74, des gebeizten dagegen 103 Proc. Da jedoch die Wilfarth'sche Lösung für die grosse Praxis zu theuer ist, so versuchte Verf., die Keimfähigkeit des Rübensamens noch auf andere billigere Weise zu erhöhen: 1. durch 15-stünd. Einweichen in destillirtem Wasser, 2. durch 15-stünd. Einweichen in einer Lösung von Natriumbichromat und darauf während 6 Stunden in Wasser, 3. durch 4-stünd. Behandeln mit conc. Schwefelsäure und nachträglich während 6 Std. mit Wasser und 4. durch mechanisches Abreiben mit Schmirgelpapier No. 1 und Einweichen in Wasser im Laufe von 6 Std. Aus den Resultaten geht hervor, dass es möglich ist, die Keimkraft der Rübensamen zu vermehren; die dazu geeigneten Mittel verfolgen den Zweck, die Fruchtschale ganz oder theilweise durch mechanische Einwirkung zu entfernen. Von den angewandten Mitteln wäre für die grosse Praxis die Schälmethode am meisten zu befürworten, denn sie ist billig und würde die Transportkosten des

Samens verringern; es wäre für diesen Zweck eine geeignete Maschine zu construiren, und die geschälten Samen müssten alsbald in Wasser gequollen und dann ausgesät werden. (Ztschr. landw. Versuchswesen i. Oesterr. 1901. 4, 140.) ω

Anbau des Zuckerrohres.

Von Went.

Verf. giebt eine sehr vollständige und übersichtliche Darstellung der betreffs der Cultur des Zuckerrohres in neuerer Zeit erzielten Fortschritte, unter besonderer Berücksichtigung der javanischen Verhältnisse. (Sucr. indigène 1901. 57, 391.) λ

Zuckerrohr-Anbau in Cuba.

Von C. S.

Trotz der schwierigen politischen und wirthschaftlichen Verhältnisse hat man bereits in dieser Campagne mit 50—66 Proc. (vielleicht aber mit einem noch höheren Satze!) Mehrproduction zu rechnen, und die Verarbeitung des geernteten Rohres wird sich zweifellos rasch und unter günstigen Umständen vollziehen, da jetzt in allen gut eingerichteten und geleiteten Fabriken die Bagasse allein als Brennstoff ausreicht und durch deren automatische Zufuhr zu den Dampfkesseln, sowie durch die automatische Abladung und Zuführung des Rohres zu den Mühlen ausserordentlich an Handarbeit gespart wird. (D. Zuckerind. 1901. 26, 525.)

Die Production Cubas wird zur Zeit schon auf 600 000 t geschätzt, und die Voraussagen pessimistischer Sachverständiger haben sich also durchaus nicht bewährt. λ

Errichtung einer zweiten grossen Versuchsstation in Barbados. (Int. Sugar Journ. 1901. 3, 179.)

Zuckerrohr-Anbau in Trinidad. Von Hart. (Int. Sugar Journ. 1901. 3, 184.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Prüfung auf Thiocyanate in Kaliumbromid.

Von F. A. Upsher Smith.

Die Britische Pharmakopöe enthält eine Prüfung zum Nachweis von Thiocyanaten (Sulfocyaniden) in Kaliumbromid, welche folgendermassen in deutscher Uebersetzung lautet: „Eisenchloridlösung darf keine rothe Färbung in der kalten wässerigen Lösung hervorbringen (Abwesenheit von Thiocyanaten)“. Verf. bemerkte nun vor Kurzem, dass Zusatz von Eisenchlorid mit einem als rein angesehenen Kaliumbromid eine intensiv röthliche Lösung gab. Verf. untersuchte das Salz und fand, dass auf Zusatz der vorgeschriebenen Eisenchloridlösung zu einer Lösung von 5 g Salz in 10 ccm destillirtem Wasser eine röthlich-braune Färbung entstand. Verf. will nach weiterer Untersuchung die Vorschrift der Britischen Pharmakopöe in folgender Weise abgeändert haben: „0,5 g Salz, in 10 ccm Wasser gelöst, soll eine gelbe und keine rothe oder röthlich-braune Färbung auf Zusatz von 2 Tropfen der vorgeschriebenen Eisenchloridlösung geben (Abwesenheit von mehr als 0,01 Proc. Ammoniumthiocyanat)“. (Pharmac. Journ. 1901. 66, 460.) γ

Nachweis von Methylalkohol in pharmaceutischen Präparaten.

Von Ferdinand A. Sieker.

Man giesst 4—8 ccm des verdächtigen Präparates in ein langes Reagenrohr und erhitzt sorgfältig, damit sich ein Theil des vorhandenen Alkohols verflüchtigt. Man bringt sofort in das Rohr über die Flüssigkeit (nicht in dieselbe hinein) eine Kupferspirale, welche auf dunkle Rothgluth erhitzt ist. Die Spirale wird zurückgezogen, damit sie sich wieder oxydiren kann, wieder in die Röhre gesteckt, und dies wird einige Male wiederholt. Wie die Oxydation der Alkoholdämpfe fortschreitet, geht die Farbe der Spirale von Schwarz (CuO) nach Roth (Cu) über. Der Geruch nach Formaldehyd wird wahrgenommen werden, falls Methylalkohol genügend vorhanden ist. (Pharm. Review 1901. 19, 117.) γ

Bestandtheile des Kalmusöles.

Von H. Thoms und R. Beckström.

In den hoch siedenden Antheilen des Kalmusöles fanden die Verf. einen Körper $C_{16}H_{26}O_2$ vom Schmelzpt. 166—167,5°, ferner eine zweite, gut krystallisirende Verbindung vom Schmelzpt. 61°. Dieselbe erwies sich als identisch mit Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$, jenem Phenoläther, welcher bisher nur im ätherischen Oele von Asarum europaeum und im Maticoöl aufgefunden worden ist. Die Verf. werden demnächst eingehender berichten. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 285.) s

Isolirung der wirksamen Bestandtheile von Frangula, Sagrada und Rhabarber.

Von E. Aweng.

Obige Drogen enthalten als wirksames Princip zwei leicht lösliche Glykoside, die man nach dem Verf. leicht in folgender Weise isoliren kann. Die zerkleinerte Droge wird mit kochendem Wasser erschöpft, die Colatur wird mit dem gleichen Volumen 95-proc. Weingeist gemischt, von den ausgeschiedenen indifferenten Stoffen abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade (event. Weingeist vorher abdestillirt) bis zum halben Gewicht der in Arbeit genommenen Droge eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit so viel Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit

80 Proc. Alkohol enthält, wodurch die Frangulasäure abgeschieden wird. Man lässt einige Tage stehen, filtrirt die Frangulasäure ab, wäscht sie zunächst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether auf dem Filter aus und trocknet sie über Schwefelsäure. Sie stellt dann ein leichtes, braun-gelbes Pulver dar, welches in 50-proc. Weingeist leicht, in Wasser schwer löslich ist. Das Filtrat enthält ein Doppelglykosid, eine Verbindung von Frangulasäure mit Pseudofrangulin. Man verdünnt mit etwas Wasser, dampft auf dem Wasserbade ein (event. Weingeist abdestillirt) und erhält schliesslich das Doppelglykosid als amorphe rothe Extractmasse, leicht löslich in Wasser. Es ist in absolutem Alkohol löslich und wird durch Zusatz von wasserfreiem Aether aus dieser Lösung in kanariengelben Flocken gefällt. Erhitzt man die Lösung des Doppelglykosides in 95-proc. Weingeist mit Essigsäure, so tritt Spaltung ein. Man erhält einerseits Frangulasäure und andererseits das Glykosid Pseudofrangulin, welches in Alkalien mit blutrother Farbe löslich ist. — Verf. erhielt aus Frangula 10,66 Proc. Doppelglykosid und 3 Proc. Frangulasäure, aus Sagrada 14 bzw. 3,7 Proc., aus Shensi-Rhabarber 35,5 bzw. 1,8 Proc. und aus rhapsodischem Rhabarber 29,4 bzw. 3,8 Proc. Letzteres Ergebniss veranlasst den Verf., den Anbau von Rhabarber zur Erwägung zu empfehlen. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 257.) s

Werthbestimmung des Rhizoma Filicis. Von O. Matzdorff. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 256.)

Homöopathische Specialitäten. Von Lorenzen. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 285.)

Vergleichende Anatomie einiger Rutaceen-Rinden. Von W. Mitalcher. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1901. 39, 314.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Quantitative Bestimmung der Hexonbasen in Heteroalbumose und Pepton.

Von H. C. Halsam.

Bekanntlich ist es heute noch nicht gelungen, die ersten Umwandlungsproducte der Eiweisskörper durch die proteolytischen Enzyme mit voller Sicherheit von einander zu trennen. Am meisten Gewähr für die chemische Individualität bietet scheinbar derjenige Körper, welcher gewöhnlich als Heteroalbumose bezeichnet wird. Zum Vergleich mit der letzteren wählte Verf. die Deuteroalbumose (nach Kühne's Nomenklatur); beide Körper wurden aus Witte-Pepton dargestellt. Aus den angeführten Analysen folgt, dass in der Deuteroalbumose 7,4 Proc. des gesammten Stickstoffs als Harnstoff und 16,0 Proc. in Form der Diamidosäuren durch Spaltung gewonnen werden, während in der Heteroalbumose nur 5,4 Proc. als Harnstoff und 10,0 Proc. in den Diamidosäuren erhalten worden sind. Diese Analysen ergeben, dass dem Unterschied in den Eigenschaften der Heteroalbumose- und der Deuteroalbumose-Gruppe auch ein Unterschied in der Zusammensetzung entspricht. Das untersuchte Präparat von Heteroalbumose enthält weniger Stickstoff in Form der Diamidosäuren und des Harnstoffs als Deuteroalbumose, während der in die Huminstoffe übergehende Stickstoffantheil ein weit grösserer und bei der Versuchsanordnung des Verf. mehr als doppelt so gross ist, wie bei der Deuteroalbumose. Auch das relative Verhältniss der Basen zu einander ist ein durchaus verschiedenes. Bemerkenswerth ist besonders das Verhältniss des Histidins, dessen Menge in der Heteroalbumose beträchtlich grösser ist, als in der Deuteroalbumose, während das Arginin und noch mehr das Lysin in der Deuteroalbumose überwiegen. Aus den Untersuchungen geht sicher hervor, dass die quantitative Bestimmung der Hexonbasen bedeutende Unterschiede im Bau der peptonartigen Stoffe enthüllt. (Ztschr. physiol. Chem. 1901. 32, 54.) ω

Ueber einen Fall von acuter Zinnvergiftung durch Tragen von mit Zinnsalzen stark beschwerten Seidenstrümpfen.

Von Adolf Jolles.

Die Untersuchung des Harnes einer Person, welche von schwerer Nervenerkrankung, verbunden mit hochgradiger Abmagerung und Anämie, befallen war, ergab eine starke Albumosurie neben geringen Mengen Serumalbumin und Globulin, während sich nur vereinzelte, schwach ausgeprägte Cylinder zeigten. Strümpfe, welche als ätiologisches Moment verdächtigt waren, enthielten einen mit heissem Wasser leicht abziehbaren Azofarbstoff und in der Asche sehr bedeutende Mengen Zinn. Letzteres fand sich denn auch im Harn und konnte während der 2 Monate hindurch zeitweilig wiederholten Untersuchungen ziemlich regelmässig, wenn auch in wechselnden Mengen, nachgewiesen werden. (Wiener med. Pr. 1901. 42, No. 11.) sp

Ueber Immunisirung mittels Toxone.

Von G. Dreyer und Th. Madsen.

1897 hat Ehrlich in seiner Arbeit „Die Werthbemessung des Diphtherieheilsersums und deren theoretische Grundlagen“ angedeutet, dass man möglicherweise mittels der Bestandtheile oder Modificationen der betreffenden bakteriellen Gifte — der sogen. Toxone — gegen ver-

schiedene Infectionskrankheiten immunisiren könnte. Die Verf. haben diese Frage einer experimentellen Prüfung unterworfen. Die Versuche wurden an Pferden, Kaninchen und Ziegen mit einem Diphtheriegifte angestellt, dessen Constanten für die Kaninchen bestimmt worden waren. Beim Einspritzen von steigenden Dosen von Diphtherie-Toxonen ist es ihnen gelungen, die Kaninchen dem Toxin und der giftigen Wirkung des Toxons gegenüber unempfindlich zu machen, selbst ohne gleichzeitige Bildung von Antitoxin im Blute des Thieres. Auch gelang es, Ziegen und Pferde mit Hilfe von steigenden Toxindosen zu immunisiren, und bei diesen zwei letzteren Thierarten wurde zugleich eine deutliche, bisweilen sehr starke Bildung von antitoxischer Substanz hervorgerufen. Bei einem der immunisirten Pferde haben die Verf. ferner eine Vergleichung zwischen dem Verlauf der Antitoxinbildung während der Behandlung mit einem bestimmten Diphtheriegift und während der Behandlung mit einer Toxondosis, welche der im Gifte enthaltenen Toxinmenge äquivalent ist, angestellt. Es hat sich gezeigt, dass der Verlauf in beiden Fällen ganz derselbe war. Ferner wird hervorgehoben, dass es nicht nothwendig ist, eine starke Reaction hervorzurufen, um viel Antitoxin darzustellen, im Gegentheil ist es gelungen, bei einem Pferde ein sehr kräftiges Serum zu produciren, trotzdem zur Injection eine Substanz verwendet wurde, die kaum einen scheinbaren Krankheitszustand hervorrief. Vielleicht, so bemerken schliesslich die Verf., hat man eben in dieser immunisirenden Eigenschaft ein Mittel zum Nachweis der Existenz des freien Giftes in einem Gemisch von Gift und scheinbar neutralem Antitoxin, oder von einem Gifte, dessen Eigenschaften allzu schwach sind, um eine tödtliche Wirkung auszuüben. Es ist wahrscheinlich, dass diese immunisirende Eigenschaft eben das beste Reagens für ein Gift ist, das keine toxische Wirkung auf den Organismus ausüben kann. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1901, 51.) *h*

Ueber die Bindungsverhältnisse des Diphtherietoxons im Organismus.

Von G. Dreyer.

Verf. geht aus von der von Ehrlich aufgestellten Theorie, welche die Constitution des Diphtheriegiftes betrifft. Er theilt erst eine Reihe Versuche mit, bei welchen er die Bindungsverhältnisse des Diphtherietoxons im Organismus der Kaninchen untersucht hat. Ferner hat er eine Reihe Versuche an Meerschweinchen angestellt, um festzustellen, wie lange nach der Injection der Toxone es noch möglich ist, die giftigen Wirkungen derselben mit Hilfe des Antitoxins aufzuheben. Verf. ist zu folgendem Ergebniss gekommen: Das eingespritzte Toxon wird längere Zeit als das Toxin im Blute circuliren und wird zugleich langsamer und weniger fest an die Gewebe gebunden. Noch 24 Stunden nach dem Einspritzen des Toxons bei einem Meerschweinchen kann man das Thier gegen eine Toxonvergiftung durch Anwendung von Antitoxin schützen. Verf. erwähnt schliesslich, dass er eine gute Uebereinstimmung zwischen dem Diphtheriegifte und dem Tetanolyisin gefunden hat. Das Toxin des Diphtheriegiftes, dessen Wirkung kräftig ist, wird fast augenblicklich im Organismus, nachdem es in denselben eingeführt worden ist, fixirt und lässt sich auch binnen kurzer Frist unschädlich machen. Das Toxon wirkt nur langsam, es wird auch sehr langsam aus dem Blute verschwinden; selbst 24 Stunden nach dem Einspritzen kann es durch das Antitoxin neutralisirt werden. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1901, 81.) *h*

Beiträge zum biologischen Nachweis von Menschenblut. Von A. Dieudonné. (Münchener medicin. Wochenschr. 1901. 48, 533.)

Auswahl von Kohlenhydraten durch verschiedene Hefen bei der alkoholischen Gärung. Von Wilhelm Knecht. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. [II.] 7, 161, 215.)

Albuminurie, durch Antipyrin hervorgerufen. Von Albert Robin. (Bull. gén. de Thérap. 1901. 141, 466.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Nährboden für die bakteriologische Warenuntersuchung.

Von Thomann.

Bei Gelegenheit der Revision des schweizerischen Lebensmittelbuches hat Verf. sich mit der Prüfung der verschiedenen Nährböden beschäftigt und empfiehlt folgenden: 6 g Liebig'sches Fleischextract, 10 g Witte's Pepton, 5 g Kochsalz und 2 g Dikaliumphosphat werden in 1000 g destillirtem Wasser auf dem Dampfbade gelöst und dann mit 100—120 g (je nach der Jahreszeit) Gelatine versetzt. Nach Auflösung der letzteren wird mit $\frac{1}{4}$ -Natronlauge neutralisirt und der neutralen Flüssigkeit 1,5 g krystallisirte Soda zugesetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen im Dampftopf oder noch besser nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen im Autoklaven auf 110° wird filtrirt und die Gelatine in gewohnter Weise abgefüllt. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1901. 49, 159.) *s*

Der Einfluss der Temperatur und Ernährung auf die Eigenbewegung der Bakterien.

Von Teisi Matzuschita.

Nachdem Verf. zuerst bei *Bacillus coli communis* eine Beeinträchtigung der Eigenbewegung durch Einwirkung der Temperatur von 37° beob-

achtet hatte, untersuchte er systematisch das Verhalten einer Anzahl beweglicher Bakterien bei ca. 20° und bei 37° in Bouillon, Agarstrich und auf Kartoffeln. Aus den in Tabellenform übersichtlich zusammengestellten Einzelresultaten ergibt sich, dass ganz allgemein Brüttemperatur für die Eigenbewegung nicht geeignet ist; diese verschwindet dabei sofort oder nach einigen Tagen, während sie sich bei Zimmertemperatur viel länger nachweisen lässt. Von den Nährböden ist am besten Bouillon, während auf Kartoffeln die Bakterien ihre Eigenbewegung sehr schnell verlieren, zuweilen sogar ganz vermissen lassen; im Agarstrich bleibt die Beweglichkeit etwas länger als auf Kartoffeln erhalten. Besonders kräftige und lange anhaltende Beweglichkeit zeigten *Bacillus pyocyaneus* und *Vibrio cholerae asiatica*. Ersterer ist hierdurch leicht vom *Bac. fluorescens liquefaciens* zu unterscheiden, der sich auf Kartoffeln bei 20° schon nach einem Tage nicht mehr bewegt. Als allgemeine Nutzenanwendung ergibt sich, dass die Eigenbewegung von Bakterien in 1—3 Tage alten Bouillonculturen zu prüfen ist. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. [II.] 7, 209.) *sp*

Symbiose zweier pleomorpher Faeces-Bakterien.

Von J. H. F. Kohlbrugge.

Ein *Vibrio*, der als solcher nur in flüssigen oder sehr feuchten festen Medien gedeiht, bei beginnender Austrocknung aber in ein Kurzstäbchen übergeht, wird in seinem charakteristischen Wachsthum durch ein anderes Kurzstäbchen, welches stark peptonisirt, wesentlich gefördert. (Virchow's Arch. 1901. 163, 365.) *sp*

Die Erkrankungen der in Chromatfabriken beschäftigten Arbeiter. Von F. Hermann. (Münchener medicin. Wochenschr. 1901. 48, 536.)

Zur Frage eines speciellen Krankheitserregers bei der sogenannten Botryomykose des Menschen. Von R. v. Baracz. (Wiener klin. Wochenschr. 1901. 14, 339.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Versuche mit Chalkopyrit.

Von Leonard P. Morgan und Edgar F. Smith.

Um die Oxydationsstufe des Eisens im Chalkopyrit festzustellen wurden gewogene Mengen des letzteren in Porzellanschiffchen trockenem Salzsäuregas ausgesetzt, während man erst langsam, danach bis zu voller Rothgluth erhitzte. Die Schiffchen wurden im Salzsäuregas erkalten gelassen und danach ihr Inhalt in destillirtem Wasser gelöst. Die wässrige Eisensalzlösung wurde stark verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat titrirt. Die allgemein dem Mineral beigelegte Formel ist CuFeS_2 , welche 30,5 Proc. Eisen erfordert. Die Resultate zeigen eine vollständige Zersetzung des Materials durch das Salzsäuregas an, auch zeigen sie, dass alles Eisen im Oxydulzustande vorhanden ist. Zum weiteren Beweise hierfür wurde das Mineral mit einer Kupfersulfatlösung sorgfältig im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Auch hierdurch wurde das Resultat des ersten Versuches bestätigt, und man kann sagen, dass Chalkopyrit sein ganzes Eisen in der Oxydulform enthält, und dass das Mineral vielleicht nichts Anderes ist als ein substituirtes Markasit, in welchem Kupfer sein Aequivalent Eisen ersetzt hat. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 107.) *γ*

Die neu entdeckten Kohlenflötze von Tkwardschali im Kaukasus.

Von Em. Ladorff.

Tkwardschali liegt in der Provinz Kutais, 55 km vom Meere entfernt. Am Flusse Heliqura wurde das erste 2 $\frac{1}{2}$ Fuss mächtige Steinkohlenflötz gefunden, es enthielt mehr Schiefer als Kohle, dies führte aber zur Entdeckung eines reinen Steinkohlenflötzes von 7—14 Fuss Mächtigkeit im Gebirge. Das ganze noch wenig untersuchte Steinkohlengebiet umfasst eine Fläche von ca. 200 qkm. Das Nebengestein der Flötze ist Sandstein mit bedeutendem Thongehalte, die Sandsteine gehen manchmal in reinen Schieferthon über. Die Formation ist noch nicht genau bestimmt. Drei von den entdeckten Flötzen sind von technischer Wichtigkeit, das eine mit 14 Fuss Mächtigkeit; sie liegen an den Flüssen Araschra und Mokaquara. Der Aschengehalt schwankt, geht nie unter 7 Proc., steigt bis 33 Proc., aber auch letztere Kohle kocht noch gut. Die Steinkohlenlager können zu grösserer Bedeutung gelangen, wenn die entsprechenden Verkehrseinrichtungen nach dem Schwarzen Meere beschafft werden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 173.) *u*

Mikroskopische Fossilien in den Schwefellagern Italiens.

Von A. Stella.

Verf. hat in Sicilien die sogenannte gypsische Schwefelformation studirt und kommt zur Ansicht, dass man das Schwefel führende Gestein als einen mehr oder weniger Gyps einschliessenden Mergel mit gediegenem Schwefel, der wieder von Bitumen, Kiesel und Cölestin begleitet sein kann, auffassen dürfe. Dabei tritt das Gestein manchmal sehr gypsig, zumeist sehr kalkig, seltener thonig auf. Der Schwefel imprägnirt das Gestein, kommt darin in Knoten, auch in Zonen vertheilt vor, findet sich aber auch in Drusen und Adern. Die Structur des Gesteins ist compact, cariös oder sandig. Die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen hat das unerwartete Resultat ergeben, dass

mikroskopische Fossilien, nämlich Foraminiferen, Radiolarien und Diatomeen, in der kalkig-mergeligen Gangart vorkommen. Von ersteren sind gefunden: Globigerinidae, Miliolidae, Rotalidae, Textularidae, Lagenidae; von den Radiolarien: Sphaeridae, Cyrtidae; von den Diatomeen: Coscinodiscus, Pinnularia, Actinocyclus. Bei der Genesis der Schwefellagerstätten wird man nun auch noch neben mechanischem Ursprung und chemischem Niederschlag organischen Ursprung gelten lassen müssen. Schon früher sind in der productiven Schwefelformation Siciliens makroskopische Fossilien, wie Fische und Mollusken, bekannt geworden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 160.) u

12. Technologie.

Die Steinzeug-Fabrikation in Sèvres.

Von G. Vogt.

Das dem Porzellan ähnliche Steinzeug besitzt vor diesem den Vorzug, weniger stark zu schwinden; es ist daher für die Herstellung grösserer Stücke besser geeignet, und dies um so mehr, als das Durchscheinungsvermögen des Porzellans nur bei zierlichen Formen zur Wirkung kommt. Ausserdem ist das Steinzeug befähigt, solche farbige Glasuren zu tragen, die sich für Weichporzellan eignen. Besondere Fortschritte auf diesem Gebiete sind in den letzten Jahren in Sèvres gemacht; die Zusammensetzung des Sèvres-Steinzeuges nach dem Brande ist folgende: SiO_2 76 Proc., $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 21 Proc., $\text{CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 3 Proc. Die Masse wird hergestellt durch sorgfältige Mischung von:

| | |
|-------------|--|
| 56 Gew.-Th. | Thon von Saint-Amand-en-Puisaye (Nièvre) |
| 27 | Thon von Randonnai (Orne) |
| 26 | Sand von Decize (Nièvre). |

Der Thon von Saint-Amand ist ein früh sinternder natürlicher Steinzeugthon; er ist fein und bildsam, stark glimmerhaltig, im rohen Zustande schwarz, nach dem Brennen weiss-grau; der Thon von Randonnai ist strengflüssig, er enthält feinen Quarzsand und brennt sich gelblich-weiss. Der Sand von Decize ist leicht bildsam und schmelzbar. Das Steinzeug wird entweder mit Salzglasur oder mit Scharffeuerglasuren — glänzenden wie matten — versehen. Die vorher nicht gefrittet glänzenden Scharffeuerglasuren sind auf folgender farblosen Grundglasur aufgebaut:

| | | | |
|---------------|------------------|---------------|---------------|
| 42,1 Gew.-Th. | Feldspath | 13,0 Gew.-Th. | reiner Kaolin |
| 27,2 | reiner Quarzsand | 17,7 | Kreide. |

Die matten Scharffeuerglasuren sind auf folgender farblosen Grundglasur aufgebaut:

| | | | |
|---------------|---------------|---------------|-----------|
| 30,0 Gew.-Th. | Pegmatit | 28,5 Gew.-Th. | Quarzsand |
| 40,0 | reiner Kaolin | 20,0 | Kreide. |

Besonderes Interesse verdienen die krystallinischen Glasuren (sie sind dieselben wie die auf Porzellan angewandten), und es ist dem Verf. für Bekanntgabe ihrer Herstellung um so mehr zu danken, als die deutschen Manufacturen aus Concurrenzfurcht die Herstellung dieser Glasuren bisher nicht mitgeteilt haben. Aber Sèvres hat eine Concurrenz nicht zu fürchten, da es in künstlicher Verwendung der Techniken alle anderen Institute schlägt. Um bestmögliche Krystalle und Abwechselungen darin zu erhalten, werden auf Porzellan wie auf Steinzeug folgende zwei Präparate verwendet:

| | I. | II. |
|-------------------|----------------|---------------|
| Potasche, trocken | . 138 Gew.-Th. | . 69 Gew.-Th. |
| Zinkoxyd | . 162 | . 202,5 |
| Quarzsand | . 360 | . 350 |

Dieselben werden bei oxydirendem Feuer im Tiegel geschmolzen und dann in verschiedenen Verhältnissen gemischt; eine Mischung aus 35 Gew.-Th. I und 15 Gew.-Th. II lieferte die besten Resultate. Am besten werden diese Glasuren auf dem Biscuitscherben angewendet, sie müssen dick aufgetragen werden und ablaufen können. Ein langsames Abkühlen der in oxydirendem Feuer bei 1270° C. gebrannten Porzellan- oder Steinzeuggeschirre fördert die Entwicklung der Krystalle. Für Gelb wurde eine Fritte III hergestellt, bestehend aus:

| | | | |
|--------------|-------------------|--------------|-----------|
| 138 Gew.-Th. | Potasche, trocken | 300 Gew.-Th. | Quarzsand |
| 162 | Zinkoxyd | 82 | Rutil. |

Von dieser Fritte wurden 85 Gew.-Th. mit 15 Gew.-Th. II gemischt. Rutil, durch reine Titansäure ersetzt, giebt farblose Krystalle. (Sprechsaal 1901. 34, 438.) τ

Neues Diffusionsverfahren.

Von Naudet.

Verf. glaubt, mit Hilfe seines „neuen“ Verfahrens 10 Proc. der bisherigen Fabrikationskosten zu ersparen, indem eine geringere Menge reinerer und dichter Säfte resultirt, welche die Verarbeitung bedeutend beschleunigt und erleichtert. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 662.) λ

Lösliches Arsensäureoxyd im Scheele'schen Grün. Von S. Avery und H. T. Beans. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 23, 111.)

Die Kalköfen der Zuckerfabriken. Von Collignon. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 665.)

Krystallisation der Nachproducte. Von Bride. (Bull. Ass. Chim. 1901. 18, 688.)

Zuckerfabrikation in Italien. Von Chrom. (D. Zuckerind. 1901. 25, 573.)

Vergleichende Fabrikcontrole. Von Sachs. (Centrabl. Zuckerind. 1901. 9, 600.) Bemerkungen hierzu. Von Claassen. (Centrabl. Zuckerind. 1901. 9, 601.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Einige Anwendungen

des Wetherill-Processes der magnetischen Scheidung.

Von Walter R. Ingalls.

Verf. beschreibt einige Anlagen der Wetherill-Scheidung, darunter die von Broken Hill, Australien; die Erze sind ein Gemisch von Bleiglanz, Zinkblende und Granat. Da diese Mischerze anderer Aufbereitung und directer Verarbeitung grosse Schwierigkeiten entgegengesetzten, der Wetherill-Process aber mit Erfolg arbeitet, so hat man 2 Anlagen errichtet mit Capacitäten von 35000 und 20000 t jährlich. Die Broken Hill Tailings halten 25—30 Proc. Zink, 8—10 Proc. Blei und 300 bis 400 g Silber pro t. Das Erz wird getrocknet und klassirt in 3—4 Grössen. Die Tailings sind schon meist unter 2,8 mm. Das trockene und klassirte Material gelangt zu einer Reihe Wetherill-Separatoren. Im ersten wird Granat und Rhodonit, die ca. 15—25 Proc. des Erzes ausmachen, entfernt, wobei die Verluste an Blende und silberhaltigem Bleiglanz sehr gering sind. Das Material geht zum zweiten Scheider mit stärkeren Magnetfeldern, wobei Blende mit 41—45 Proc. Zink, die 50—75 Proc. des Erzgewichtes ausmacht, entfernt wird. Diese Blende enthält noch 8—10 Proc. Blei und 350—400 g Silber pro t. Als diamagnetisches Product resultirt ein Gemisch von Quarz mit 10 bis 20 Proc. Blei, 10—20 Proc. Zink und 300—500 g Silber. Dieser letztere Antheil macht 20 Proc. des Erzgewichtes aus, er wird nachher noch einer nassen Aufbereitung unterworfen, wobei ein concentrirtes Product silberhaltigen Bleiglanzes gewonnen wird. Auf diese Weise werden 80—90 Proc. der Zinkblende aus den rohen Tailings entfernt. Die Kosten stellen sich etwas niedriger als bei der nassen Aufbereitung. — Weiter folgt eine genaue Beschreibung der Anlage in Lohmannsfeld, über welche die „Chemiker-Zeitung“ bereits kurz referirt hat⁶⁾. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 399.) u

Kernohan's Verfahren zur Erzeugung von Stahl.

Von Fritz Lürmann jr.

Theoretisch brauchte man für ein Hüttenwerk nur einen Hochofen zur Erzeugung des Roheisens, einen Converter zur Entsilicirung und theilweisen Entkohlung und ein Martinwerk, um das Rohproduct endgültig in Stahl zu verwandeln. Die Gründe, warum die praktische Ausführung unmöglich ist, hat H. Campbell eingehend auseinandergesetzt; es sind das: ein eventueller Schwefelgehalt des Roheisens, die Nothwendigkeit einer grösseren Converteranlage, Verlust an Metall durch Abbrand und Einschluss in Schlacken etc. Das neue Verfahren von Kernohan besteht nun darin, den Converter durch einen „Reductor“ zu ersetzen (ein Vorschlag, den 1899 bereits bei uns Alex. Sattmann⁷⁾ gemacht hat!). Der Reductor ist in der Hauptsache eine schief liegende, überdeckte, geschlossene Rinne, in welcher das Eisen vom Mischer zu einer Pfanne hinabläuft; der Boden ist mit Düsen versehen, durch welche Luft eingeblasen wird. Der Reductor übernimmt also die Rolle des Converters, das vorgeblasene Eisen geht alsdann zum Martinofen. Der Querschnitt des Apparates zeigt eine schmale, hohe Kammer aus feuerfestem Material, versteift durch wassergekühlte Zwischenstücke. Der Boden besteht aus einzelnen Theilen, jeder Theil hat einen centralen Raum, in dem sich die Düse in geneigter Lage befindet, die Theile bestehen aus geformten Ziegeln, die mit Convertermasse ausgestampft sind. Die Böden werden hydraulisch gegen die Kammer angedrückt. Der Winddruck beträgt 0,7 kg pro qcm, die Tiefe des Roheisenstromes 76 mm, die Dauer des Durchlaufs 5—6 Minuten. Versuche sind in Witkowitz und bei Bolckow, Vaughan & Co. gemacht worden. Die Reparaturen betragen nur einen Bruchtheil von denen, die das Bessemerverfahren erfordert. In Witkowitz hielten die Böden über 100 Chargen aus. Bei den nöthigen Einrichtungen könnte ein Martinofen 3 Mal so viel leisten als bisher, wenn nur mit Roheisen, also ohne Schrott gearbeitet wird. (Stahl u. Eisen 1901. 21, 327.) u

Ueber die Eisenverbindungen mit den selteneren Elementen im Stahl.

Von Carnot und Goutal.

Chrom kommt nach den Untersuchungen der Verf. in dem im Hochofen erzeugten Ferrochrom als Verbindung des Eisencarbides Fe_3C mit dem Chromcarbid Cr_3C_2 vor, und zwar kommen 3 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des ersteren. Wolfram findet sich in schwach gekohltem Wolframstahl als Eisenwolframverbindung Fe_3W , in kohlenstoffreicheren Stahlsorten als Fe_3C , WC. Ebenso ist Molybdän im Molybdänstahl als Fe_2Mo_3 vorhanden, im stark gekohlten Stahl als Fe_3C , Mo_2C . Der elektrische Widerstand deutet darauf hin, dass diese Verbindungen nicht in Lösung in der Stahlmasse sich befinden. Kupfer und Nickel gehen keine bestimmten Verbindungen mit dem Eisen ein, finden sich also im Zustand der Lösung oder des Gemenges. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 162.) u

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 342. ⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 327.

Ueber den Einfluss eines Zinngehaltes auf die Qualität von Stahl und Eisen.

Auf Veranlassung Ledebur's wurden auf der Bismarckhütte Versuche vorgenommen, um den Einfluss zu ermitteln, den eventuelle Weissblechabfälle bei der Verarbeitung im Martinofen auf die Qualität von Flusseisen und Stahl ausüben könnten. Einmal wurde Flusseisen mit steigenden Mengen (0,1—0,63 Proc.) Zinn zusammengeschmolzen. Die Blöcke wurden in 2 Theile getheilt, der obere wurde ausgeschmiedet in Stäbe für die Schweissprobe, für die Zerreißprobe, für die Härtebiegeprobe, das untere Ende war für die Walzprobe bestimmt. Die Resultate sind in einer Tabelle eingetragen. Die Proben schmiedeten gut, zuletzt merkbar hart, beim Walzen treten fortlaufend stärker werdende Kantenrisse auf, die Bruchfestigkeit der Schmiede- und Walzproben nimmt zu. Das Eisen schweisst gut, nur bei dem 0,63-proc. zerfällt es in der Schweisshitze; die Warmbiegeprobe ist gut, die Kaltbiegeprobe ebenfalls, von 0,19 Proc. ab zeigen sich Kantenrisse. Die Härtebiegeprobe ist gut, nur das Metall mit 0,63 Proc. ist angebrochen. Die Vertheilung des Zinns im Blocke ist ungleichmässig. — Zur Herstellung von Tiegelflussstahl mit steigendem Zinngehalte wurden im Graphittiegel Flusseisenenden mit wechselnden Mengen von Weissblechabfällen zusammengeschmolzen. Die erhaltenen Blöcke wurden auf Schmiedbarkeit, Schweissbarkeit und Zerreißfestigkeit geprüft. Die Zinngehalte betragen 0,23, 0,50, 0,68 und 1,52 Proc. Die Schmiedbarkeit war gut, nur bei dem höchsten Gehalte zeigte sich Rothbruch. Die Proben waren alle nicht schweisbar. Die Bruchfestigkeit betrug 72,3—73,9 kg. Auffällig ist das zarte und feine Gefüge der Stahlbrüche im gehärteten und ungehärteten Zustande. (Stahl u. Eisen 1901. 21, 330.) "

Kupferlaugerei aus Erz durch schweflige Säure.

Von E. P. Jennings.

Nachstehendes Verfahren, welches sich W. Neill in den Vereinigten Staaten hat patentiren lassen, hat Verf. im Grossen zu erproben Gelegenheit gehabt. Es dient zur Verarbeitung von Kupfererzen in Gegenden, in denen Transportmittel, Brennstoff und Zuschläge fehlen. Natürlich vorkommende Oxyde und Carbonate sind leicht löslich in schwefliger Säure unter Bildung von Cuprosulfat (Cu_2SO_3). Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in solchem, welches schweflige Säure enthält. Treibt man durch Erhitzen den Ueberschuss der schwefligen Säure aus, so fällt das Salz wieder aus, wobei die Zusammensetzung folgende sein soll: $\text{CuSO}_3, \text{Cu}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz enthält 49,1 Proc. Kupfer, es ist schwer, setzt sich leicht ab, lässt sich gut auswaschen und kann im Flammofen auf Kupfer verschmolzen werden. Das Verfahren ist auch für Schwefelerze verwendbar, die jedoch zuvor geröstet werden müssen. Idealerze sind Oxyde und Carbonate mit kieseliger Gangart; Kalk und Magnesia lösen sich nämlich auch, stören zwar die Reaction nicht, aber verbrauchen schweflige Säure. Das Erz wird zerkleinert, muss durch ein 20-Maschensieb (auf 1 Quadratzoll) gehen und gelangt in einen bedeckten Bottich mit Wasser und schwefliger Säure; zur Durchmischung presst man schweflige Säure hindurch. Die Laugerei dauert 1—4 Stunden. Die Charge gelangt in einen Setzbottich, die Lauge geht durch Filterpressen, wird mit schwefliger Säure nachgewaschen und in einem Fällgefässe durch Abdampf der Zerkleinerungsanlage erhitzt; der Niederschlag wird getrocknet und verschmolzen. 1 kg Schwefel kann 4 kg Kupfer umwandeln, und 1 kg Schwefel ist nöthig, um das Salz in Lösung zu halten. In der Praxis braucht man 1 kg Schwefel auf 3 kg Kupfer im Erz. Die schweflige Säure erhält man durch Verbrennen von Pyrit oder Schwefel. Verf. rechnet die Kosten der Umwandlung des Kupfers in Sulfat und Fällung mit Eisen zum Vergleich vor. Das vom Verf. behandelte Erz, grünes und blaues Carbonat mit Oxyd im triassischen Sandstein von Nord-Arizona, gab bei 4-stünd. Laugerei eine Ausbeute von 95 Proc. des Kupfers. Eine weitere Anlage wird nächstens auf dem Coconino Plateau errichtet. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 400.) "

Der Chromerzbau in Griechenland. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 163.)

Die Wirkung des runden Herdes und der ovalen Form beim Frischofen. Von Jakobsson. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 162.)

Die Kohlen Bulgariens. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 162.)

Die Benutzung der Hochofengase in Europa. Von A. D. Elbers. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 403.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Die Entwicklung der Kunstkohlen-Fabrikation.

Von J. Zellner.

Verf. giebt eine geschichtliche Zusammenstellung der Fabrikation der Kohlen für Elemente und Bogenlicht. Dabei kann es freilich nicht gebilligt werden, dass die von Wedding neuerdings als wichtigster Fortschritt in der elektrischen Beleuchtungstechnik bezeichnete Imprägnierungsmethode von Lichtkohlen, die Bremer seit kurzer Zeit anwendet, nur in einer Note unter dem Texte ganz knappe Erwähnung findet. Hervorgehoben möge nur werden, dass gegenwärtig in Deutschland 14 Fabriken für Kunstkohle bestehen, in Frankreich und England je 5, in Oester-

reich 2, in Belgien, Schweden, Italien und Russland je 1. In England und Amerika scheint man aber bestrebt zu sein, die Kohlenindustrie unter Zuziehung deutscher Fachmänner zu grösserer Leistungsfähigkeit heranzubilden. (Ztschr. Elektrochemie 1901. 7, 517.) d

Isolirung der Bleche von Ankerkernen.

Von F. Léconte.

Anstatt der entsprechend zubereiteten Papierblätter, mit deren Hilfe man die die Anker zusammensetzenden Blechplatten von einander zu isoliren pflegt, schlägt Verf. vor, sie mit einer Schicht gewöhnlichen geschlämmten Graphits zu überziehen. Das specifische Leitungsvermögen des Graphits ist so klein, dass man ihn in diesem Fall, wo es sich um schwache elektromotorische Kräfte handelt, wohl benutzen kann. Nach Versuchen, die durch die Deutschen Electricitätswerke in Aachen angestellt worden sind, kann man so das Eisenvolumen des Ankers um 4 Proc. vergrössern. Seine Erwärmung durch Wirbelströme ist zwar etwas stärker, als bei Isolirung durch Papier. Dagegen erfordert eine Isolirung mit Papier etwa 4 Proc. mehr Leerlaufarbeit. In der Maschinenfabrik Oerlikon ausgeführte Versuche ergaben ein um 0,45 Proc. grösseres Güteverhältniss des mit Graphit isolirten Ankers, eine Grösse, die freilich noch innerhalb der Fehlergrenze liegt und also weder für die eine, noch die andere Isolirungsmethode spricht. (L'Electricien 1901. 21, 201.) d

16. Photochemie. Photographie.

Kaliumpercarbonat, ein Mittel zur Zerstörung von Natriumthiosulfat in photographischen Schichten.

Von E. Valenta.

Unter dem Namen „Antihypo“ gelangt neuerdings ein Präparat in den Handel, welches als Mittel zur Zerstörung von Natriumthiosulfat in Negativen und Positiven dienen soll. Die vom Verf. angestellten Versuche zeigten, dass in der That Natriumthiosulfat in Mengen, wie sie in ausfixirten, kurz gewaschenen oder nur abgespülten Bildern noch enthalten sind, durch dieses Präparat rasch zerstört und unschädlich gemacht wird. Die chemische Prüfung desselben ergab die Gegenwart von Kalium und sehr geringen Mengen von Natrium, ferner von Kohlensäure und geringen Mengen von Chlor. Auch das Verhalten des Präparates beim Erhitzen auf dem Platinbleche, beim Lösen in Wasser und in stark verdünnter Natronlauge, sowie beim Versetzen der wässrigen Lösung desselben mit Säuren zeigte, dass der wirksame Bestandtheil des „Antihypo“ nur Kaliumpercarbonat sein kann, wie dasselbe von E. J. Constam und A. v. Hansen durch Elektrolyse einer concentrirten, auf -10 bis -15°C . abgekühlten Lösung von Kaliumcarbonat hergestellt und von A. v. Hansen⁸⁾ ausführlich beschrieben wurde. Die Einführung dieses Salzes zum genannten Zwecke in die photographische Praxis ist jedenfalls als Neuerung zu begrüssen. (Phot. Corr. 1901. 38, 235.) f

Die Grenzen der Verdünnung des Metol-Entwicklers.

Von E. Kastner.

Ebenso wie der Rodinal-, der Glycin- und der Pyrogallol-Entwickler lässt sich auch das Metol in sehr starker Verdünnung zur Entwicklung der Negative in Standgefässen verwenden. Eine Lösung von 0,5 g Metol, 5 g Natriumsulfat und 5 g Natriumcarbonat in 2 l Wasser giebt eine haltbare, mehrmals verwendbare Entwicklerflüssigkeit, in der sowohl kurz belichtete Momentaufnahmen, als auch Daueraufnahmen hervorgerufen werden können. Die Entwicklungsdauer beträgt 2 bis 3 Stunden. (Phot. Rundschau 1901. 15, 91.) f

Granulotypie.

Von Arth. Wilh. Unger.

Die Granulotypie ist ein in Frankreich patentirtes Verfahren, das die Herstellung von Reproduktionen nach Kreidezeichnungen ohne Raster mittels der Anwendung einer lichtempfindlichen Asphalttschicht, auf vorher mit Harzstaub gekörnte Platten gebracht, bezweckt. Die Methode ist folgende: Die Zinkplatte wird mit Harzstaub versehen und nach dem Anschmelzen desselben in einem Bade, bestehend aus Wasser 1000, Salpetersäure 20, Alaun 60, geätzt; hierauf wird die Platte mit Terpentin und dann in schwacher Natronlösung gewaschen und gut abgetrocknet. Nachdem die lichtempfindliche Asphaltlösung aufgetragen worden ist, wird die Platte unter dem Negativ belichtet und dann entwickelt. Hierauf kommt die Platte in das oben angegebene Aetzbad, in welchem sie höchstens 3 Minuten verbleibt. Nach diesem ersten Aetzen wird Farbe aufgetragen, Harz angestäubt und nur mässig erwärmt, damit das Harz nicht fliesst. Bei der zweiten Aetzung wird das Bad durch Zusatz von 1-proc. Säure verstärkt. Der Aetzprocess wird so lange fortgesetzt, bis die Bunzen genügend tief für den Buchdruck sind. Ein Pinsel darf nicht angewendet werden, und jede Aetzung darf nicht länger als 3 Minuten dauern. (Bull. Soc. Franç. Phot. 1900. 16, 276.) f

Untersuchungen von Theerfarbstoffen auf deren Sensibilisierungsvermögen für Bromsilber. Von E. Valenta. (Phot. Corr. 1901. 38, 231.)

Zur Sensitometrie farbenempfindlicher Platten. (Der Sensibiligraph.) Von Albert Hofmann. (Atelier des Phot. 1901. 8, 66.)

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1897. 21, 143; Ztschr. Elektrochem. 1897. 3, 445.