Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 4. Mai 1901. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 36.) No. 16. 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).

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber eine sehr einfache Vorrichtung für Rückflusskühlung.

Von P. Cazeneuve.

Statt eines Liebig'schen Kühlers setzt Verf. auf den Siedekolben mit Hülfe eines Korkes einen Trichter auf, in dessen oberem weiten Raum ein Fractionskolben eingespannt ist, durch welchen kaltes Wasser circulirt, so dass sich an der Oberfläche des so gekühlten Gefässes die bei dem Kochen aufsteigenden Dämpfe condensiren und in den Trichter zurücklaufen. Bei schwerer flüchtigen Flüssigkeiten und bei kürzerer Erhitzung genügt es, in den Trichter einen Kolben, mit kaltem Wasser gefüllt, hineinzulegen. Bei Aether oder sonst sehr flüchtigen Lösungsmitteln setzt man auf den Siedekolben eine grosse Pipette auf und steckt durch einen Korken hindurch in deren obere Oeffnung ein Condensationsgefäss mit langem Hals, den man mit einer Bleischlange umwickelt. In diesem Schlangenrohr circulirt kaltes Wasser. Obenauf befindet sich noch ein Trichter, in welchem nochmals ein Fractionskolben als Kühlgefäss angebracht ist. (Bull. Soc. Chim. *1901*. 3. Sér. **25**, 476.) γ

Kupfer und Sauerstoff.

Von E. Heyn.

Die vorliegende Studie bezweckte zu ermitteln, in welcher Form der Sauerstoff (in Verbindung mit Kupfer) im flüssigen und festen Kupfer enthalten ist. Von den beiden bekannten Oxydationsstufen des Kupfers kommt nur das Kupferoxydul in Betracht. Es handelt sich also darum, zu ermitteln, in welcher Weise das Kupferoxydul im flüssigen und festen Kupfer enthalten ist. Die regelmässig zu beobachtende Erscheinung, dass geschmolzenes Kupfer, sobald es Gelegenheit hatte, Sauerstoff aufzunehmen, nach der Erstarrung Kupferoxydul zurückbehält, lehrt, dass flüssiges Kupfer und Kupferoxydul, wenigstens bis zu einem bestimmten Procentgehalt an letzterem, eine homogene Lösung nach Art der Salzlösungen zu bilden im Stande sind. Die Erstarrung der Lösungen von Kupferoxydul in Kupfer erfolgt nach der Erstarrungsart, wie sie Bakhuis Roozeboom beschrieben hat. Die Löslichkeit des Kupfers gegenüber Kupferoxydul wird mit dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand praktisch gleich Null. Nach der Erstarrung hat also eine Trennung zwischen Kupfer und Kupferoxydul stattgefunden; es bestehen zwei feste Phasen, reines Kupfer und kupferoxydulreicher Körper (aller Voraussicht nach Kupferoxydul selbst). Das reine Kupfer hat einen einheitlichen Erstarrungspunkt von 1103° C. Die eutektische Legirung mit 3,4—3,5 Proc. Oxydul hat einen einheitlichen Erstarrungspunkt bei 1084° C. Alle übrigen Legirungen haben eine sich über mehrere Wärmegrade erstreckende allmäliche Erstarrung, deren unterer Endpunkt bei 1084° C. liegt. Der Beginn der Erstarrung wird durch das Kupferoxydul bis zu einem Gehalt von 3,4 Proc. herabgedrückt und bei weiter steigenden Gehalten wieder stark nach oben verschoben. Die Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung nach der Raoult-van't Hoff'schen Formel für verdünnte Lösung stimmt mit der Beobachtung überein. Abschreckung von zwischen Beginn und Ende der Erstarrung liegenden Wärmegraden kann die Festhaltung des Kupferoxyduls im Kupfer im gelösten Zustande bei gewöhnlichen Wärmegraden nicht bewirken. Die zwei festen Phasen in den erstarrten Legirungen von Kupfer und Kupferoxydul vertheilen sich auf 3 Gefüge-Elemente: a. oxydulfreies Kupfer in Form rundlicher Krystallite; b. Krystallite von Kupferoxydul von grösserer Härte als Kupfer, von blauer Farbe im zurückgeworfenen und cochenillerother Farbe im durchfallenden Licht; c. eutektisches Gemenge von a und b in feinster Vertheilung. Die Beobachtung des Kleingefüges bietet Aussicht auf Ersatz der analytischen Kupferoxydulbestimmung durch die weniger zeitraubende Schätzung des Oxydulgehaltes unter dem Mikroskop, wobei gleichzeitig ausser über die durchschnittliche Menge auch über die Vertheilung dieses Körpers in der Kupfermasse Aufschluss gewonnen wird. (Mitth. Kgl. techn. Versuchsanst., Berlin *1900*. **18**, 315.) δ

Spectroskopische Untersuchung der Flammen, welche beim Herdfrischen und dem „basischen" Bessemer-Process auftreten.

Von W. N. Hartley und Hugh Ramage.

Nachdem Hartley schon 1894 Mittheilungen über die Flammen des „sauren" Bessemer-Processes gemacht hat, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit im Wesentlichen mit einer Untersuchung des Thomas-Gilchrist- oder „basischen" Processes. Die Versuche wurden auf den Werken der North Eastern Steel Company zu Middlesbrough vorgenommen. Wir beschränken uns hier darauf, die wichtigsten Schlussfolgerungen dieser fleissigen und interessanten Arbeit wiederzugeben. 1. Linienspectren werden im Frischherdofen nicht beobachtet. 2. Die Phänomene, welche bei dem „basischen" Bessemer-Process auftreten, sind wesentlich andere, als die beim „sauren" Process wahrzunehmenden. a) Die Flamme ist vom Beginn des Blasens an sichtbar, bezw. sobald sich die Kalkstaub-Wolke verzogen hat. Hieraus schliessen die Verf., dass die unmittelbare Ursache dieser Flamme das Verbrennen kohlenstoffhaltiger, der Ausfütterung des Kessels entstammender Substanz ist, und dass das Leuchten dieser Flamme theilweise einer Verflüchtigung der Alkalien, sowie der Incandescenz des während des Blasens aufgewirbelten Kalkstaubes zuzuschreiben ist. b) Die Verflüchtigung von Metall tritt in weitem Umfange schon bei einer ziemlich frühen Periode des Blasens ein und ist zurückzuführen auf die Differenz in der Zusammensetzung des verblasenen Metalles, hauptsächlich auf die geringere Menge Silicium. c) Eine bedeutende Menge Rauch wird gegen das Ende des zweiten Abschnittes erzeugt. Dieser Rauch rührt von der Oxydation des Metalles und des Phosphors im Eisenphosphid her, wobei eine hohe Temperatur entsteht, aber wenig oder gar keine Kohle zurückbleibt. d) Das „Garfrischen" ist charakterisirt durch eine intensive Lichterscheinung, welche durch eine glänzend gelbe Flamme hervorgerufen wird; zu dieser Zeit entwickelt sich ein dichter Rauch, welcher aus oxydirten Dämpfen von Metallen, hauptsächlich Eisen, besteht. Die einzelnen Partikelchen dieses Rauches besitzen unzweifelhaft nur äusserst geringe Grösse. Das Spectrum ist continuirlich, dehnt sich aber nicht über eine Wellenlänge von 4000 aus. Die Verf. schliessen deshalb, dass dieses Licht von lebhaft bewegten, sehr kleinen, flüssigen oder festen Partikelchen ausgestrahlt wird, die etwa die Temperatur der gelblichen Weissgluth besitzen. e) In den Flammenspectren des ersten Abschnittes sind die Mangan-Banden relativ schwach, und es treten Linien auf, welche den gewöhnlich im Bessemer-Metall vorkommenden Elementen nicht eigen sind. Spuren von Li, Na, K, Rb und Cs entstammen vorwiegend dem Kalk, Mn, Cu, Ag und Ga dagegen dem Metall. Andere Metalle, z. B. Vanadin und Titan, liessen sich, da sie keine Flammenspectren liefern, nicht sicher nachweisen; diese gehen, ebenso wie das Chrom, in oxydirtem Zustande in die Schlacke über. 3. Die Intensität der Linien gewisser Metalle ändert sich mit der Menge dieser Metalle in der Charge; aber in einigen Fällen treten auch in der Intensität unter den Linien desselben Metalles Schwankungen auf, die auf Veränderungen der Temperatur zurückzuführen sind. — Zum Schluss wird noch einer neuen Kalium-Linie mit veränderlicher Intensität, deren Wellenlänge annähernd 4642 ist, Erwähnung gethan. (D. chem. Ges. Ber. *1901*. **34**, 799.) β

Ueber die chemische Energie der Ameisensäure; Austreibung der Salpetersäure aus Nitraten durch Ameisensäure.

Von P. Cazeneuve.

Um die Austreibung der Salpetersäure aus den Nitraten durch krystallisirbare Ameisensäure zu zeigen, genügt es, Kaliumnitrat mit Brucin innig zu vermischen und auf dieses Gemisch concentrirte Ameisensäure zu giessen. Man erhält bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich die charakteristische Rothfärbung für die directe Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin. Mit allen Nitraten erhält man dieselbe Reaction. Ebenso giebt krystallisirtes salpetersaures Brucin, welches vollständig weiss ist, mit krystallisirbarer Ameisensäure die blutrothe Färbung. Die Homologen der Ameisensäure, die Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, zersetzen in der Kälte die Nitrate nicht. Beim Erhitzen aber giebt Brucinnitrat mit einem Ueberschuss einer dieser Säuren eine braune Färbung. Je höher die Säure in der Reihe steht, desto langsamer erfolgt die Reaction. (Bull. Soc. Chim. *1901*. 3 Sér. **25**, 427.) γ

Ueber die freiwillige Krystallisation des Hydrates Na_2SO_4, $10H_2O$ in übersättigten Natriumsulfatlösungen; Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes dieser Lösungen. Von L. C. de Coppet. (Bull. Soc. Chim. *1901*. 3. Sér. **25**, 388.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber die Sulfomonopersäure (Caro'sche Säure).

Von Adolf Baeyer und Victor Villiger.

Die Verf. haben zunächst Methoden ausgearbeitet, um Peroxydschwefelsäure, Sulfomonopersäure und Hydroperoxyd neben einander zu bestimmen. Unter Anwendung dieser Methoden haben sie eine Analyse der Caro'schen Säure ausgeführt. Da es nicht gelang, die Caro'sche Säure in freiem Zustande oder in Form eines Salzes zu isoliren, so beschränkten sich die Verf. auf die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und activem Sauerstoff. Den erhaltenen Werthen ($O:SO_3 = 1:1{,}158$ oder $1{,}154$) entspricht die Formel $S\begin{cases}O\\O\\OOH\\OH\end{cases}$ — Weiter wurde das Verhalten einer Lösung der reinen Peroxydschwefelsäure, erhalten durch Ausfällen des Baryums aus einer Lösung des nach Marshall bereiteten Baryumpersulfates, untersucht. Eine solche reine Lösung ist zwar sehr beständig, zerfällt aber allmälich in Caro'sche Säure und Schwefelsäure. — Caro'sche Säure ist bei Gegenwart von 8-proc. Schwefelsäure ebenso beständig wie bei Gegenwart von Phosphorsäure. Eine Lösung von Peroxydschwefelsäure in 40-proc. Schwefelsäure verwandelt sich beim Stehen schon in wenigen Tagen fast vollständig in Caro'sche Säure. — Bei der Elektrolyse mässig verdünnter Schwefelsäure bildet sich zunächst nur Peroxydschwefelsäure, welche dann unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Caro'sche Säure übergeht. Letztere zerfällt schliesslich in Schwefelsäure und Hydroperoxyd. Zum Schlusse machen die Verf. noch einige geschichtliche Angaben über die Entwickelung unserer Kenntnisse über die Peroxydschwefelsäure und die Sulfomonopersäure. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 853.) *β*

Zur Kenntniss der Metathorsäure und des Metathoroxychlorids.

Von Henry P. Stevens.

Locke hatte im Gegensatz zu Bahr und Cleve im Metathoroxyd keine allotrope Modification der gewöhnlichen Thorerde erblickt, sondern ein Oxyd des Thors von ganz anderer Zusammensetzung, für das er die Formel Th_3O_5 aufgestellt hat. Verf. hat die Versuche von Locke wiederholt, ohne sie indessen bestätigen zu können. Metathoroxyd entspricht nicht der Formel Th_3O_5, sondern besitzt, wie Bahr und Cleve ganz richtig annahmen, die gleiche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Thorerde. Die Metathorsäure steht endlich ihrem ganzen Verhalten nach zur Thorsäure in demselben Verhältniss, wie die Metazinnsäure zur Zinnsäure, eine Analogie, die ja auch der Stellung der beiden Elemente Zinn und Thor im periodischen System vollkommen entspricht. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf das Metathoroxyd erhielt Verf. ein Metaoxychlorid. Das Verhältniss zwischen Thor und Chlor entspricht nur der Formel $ThO_2.xThCl_4$; das sogenannte Metathoroxychlorid ist mithin als Thorhydroxyd oder Thoroxyd zu betrachten, in denen wechselnde Mengen Hydroxyl oder Sauerstoff durch äquivalente Mengen Chlor vertreten sind. Metathoroxychlorid, gewonnen durch Glühen von Metaoxyd oder -oxalat in trockenem Chlorwasserstoff, bildet ein rein weisses, äusserst hygroskopisches Pulver, das in Wasser leicht und völlig löslich ist unter Bildung einer mehr oder weniger opalisirenden oder ganz klaren Flüssigkeit. Metathoroxychlorid ist in absolutem Alkohol unlöslich, doch löst es sich leicht und klar in Alkohol, der kleine Mengen Wasser enthält. Gegen Reagentien verhält sich die wässerige Lösung des Metaoxychlorids ähnlich wie Metazinnchlorid und wird wie dieses durch viele neutrale Salze, sowie durch überschüssige Säuren gefällt. Die durch Ammoniaklösung erzeugte Fällung, die man Metathorhydroxyd oder Metathorsäure nennen kann, stellt einen flockigen Niederschlag dar, der sich leicht filtriren und auswaschen lässt. Die so erhaltene Metathorsäure gleicht in ihrem Aussehen der gewöhnlichen Thorsäure, besitzt aber nur geringere Basicität als letztere und absorbirt z. B. im Gegensatz zur Thorsäure kein Kohlendioxyd aus der Luft. Bei langem Stehenlassen mit Wasser geht Metathorsäure allmälich in das normale Hydroxyd über. Metathorsäure ist nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in Essigsäure löslich. Wie mit Silbernitrat nachgewiesen werden kann, sind in der wässerigen Lösung des Metathoroxychlorids keine Chlor-Ionen enthalten. (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **27**, 41.) *δ*

Ueber die Alaune des Rhodiums. Trennung des Rhodiums vom Iridium.

Von A. Piccini und L. Marino.

Die Verf. konnten Rhodiumalaune in einfacher Weise durch Mischen und Krystallisirenlassen der schwefelsauren Lösung des gelben Rhodiumsesquioxydes und des betreffenden Alkalisulfates darstellen. Das gelbe Rhodiumsesquioxyd wurde aus dem nach Claus bereiteten Natriumrhodiumsesquichlorid erhalten. Die Verf. beschreiben den Rhodiumcäsiumalaun $Rh_2O_3.3\,SO_3 + Cs_2O.SO_3 + 24\,H_2O$, welcher in der Kälte wenig löslich ist, sehr viel mehr in der Wärme. Er schmilzt bei 110—111° zu einer gelb-rothen Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Trockenschrank verliert er nach und nach alles Wasser, bleibt bei 100° hellgelb, zwischen 150 und 180° wird er gelb-roth, zwischen 180 und 250° braun, indem er aber fast vollständig wasserlöslich bleibt. Der Rhodiumrubidiumalaun $Rh_2O_3.3\,SO_3 + Rb_2O.SO_3 + 24\,H_2O$ bildet gelbe, an der Luft beständige Krystalle. Sie schmelzen bei 108—109° zu einer hellrothen Flüssigkeit; weiter erhitzt, verlieren sie nach und nach ihr ganzes Wasser. Die vom Rhodiumkaliumalaun $Rh_2O_3:3\,SO_3 + K_2O.SO_3 + 24\,H_2O$ erhaltenen Krystalle sind etwas bräunlich, ausserordentlich leicht löslich in Wasser und beständig an der Luft. Der Rhodiumammoniumalaun $Rh_2O_3.3\,SO_3 + (NH_4)_2O.SO_3 + 24\,H_2O$ scheidet sich aus den Lösungen aus, die das gelbe Rhodiumsulfat und eine ungenügende Menge Ammoniumsulfat enthalten. Die Krystalle sind orange-gelb gefärbt, sehr leicht löslich in Wasser, weniger jedoch als die entsprechende Kaliumverbindung. Dieser Alaun hat eine ausgesprochene Neigung, grosse Krystalle zu bilden. Dieselben sind an der Luft beständig, schmelzen bei 102—103° vollständig zu einer braun-rothen Flüssigkeit, während sie schon bei 80° zu erweichen anfangen. Die Darstellung des Rhodiumthalliumalauns $Rh_2O_3.3\,SO_3 + Tl_2O.SO_3 + 24\,H_2O$ bietet einige Schwierigkeiten. Die zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle sind im Anfang an der Luft beständig, nur nach einer gewissen Zeit bedecken sie sich mit einem weisslichen Pulver. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. — Bekanntlich erhält man, wenn die Rhodiumverbindungen iridiumhaltig sind, beim Fällen mit Kalilauge unter den gewöhnlichen Umständen das Rhodium als Sesquioxyd und das Iridium als Bioxydhydrat. Löst man nun den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf und fügt zu der Lösung Cäsiumsulfat hinzu, so erhält man den Cäsiumrhodiumalaun, welcher besonders in der Kälte sehr wenig löslich ist. Auf diese Weise kann man aus der Flüssigkeit die grösste Menge des Rhodiums abscheiden, und wenn man durch Umkrystallisiren den Alaun von der eingeschlossenen Mutterlauge befreit, so erhält man denselben vollkommen iridiumfrei, da Iridium in der Verbindungsform IrX_4 keinen Alaun zu liefern vermag. Ferner kann man aus der wässerigen Lösung des Cäsiumrhodiumalauns durch Elektrolyse das metallische Rhodium leicht abscheiden. (Ztschr. anorgan. Chem. *1901.* **27**, 62.) *δ*

3. Organische Chemie.

Ueber das Oxim des Diacetonamins.

Von M. Kohn.

Das Oxim des Diacetonamins wird zweckmässig in folgender Weise dargestellt: 50 g Diacetonaminoxalat werden in 80 g Wasser durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, alsdann wird abgekühlt, wobei ein Theil des Salzes wieder ausfällt; nun giebt man allmälich eine kalte Lösung von 46 g Aetzkali in der gleichen Menge Wasser hinzu, wobei sich freies Diacetonamin abscheidet. In das Gemisch lässt man nun 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, unter Umschütteln einfliessen, lässt 12 Std. stehen und zieht mit Aether aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden vom Aether befreit und das zurückbleibende, dickflüssige Product im Vacuum destillirt. Unter einem Druck von 12 mm destillirt die gesammte Flüssigkeitsmenge von 120—122° (bei 17 mm von 133—135°) über und erstarrt zu einem compacten Krystallkuchen. Die aus Ligroin umkrystallisirte Substanz beginnt um 50° zu sintern und ist bei 58° geschmolzen. Die in Wasser ziemlich lösliche Base zeigt schwachen Oximgeruch und liefert charakteristische Reactionen mit gewissen Metallsalzlösungen. Sie besitzt bei Siedehitze nur geringes Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung. Setzt man ihrer wässerigen Lösung Kupfersulfat zu, so resultirt eine tiefblaue Lösung. Von Derivaten hat Verf. das Pikrat, das Oxalat und die Dibenzoylverbindung dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 792.) *β*

Ueber die Einwirkung von Bromessigester auf Silbernitrit.

Von Roland Scholl und Alwin Schöfer.

Nachdem Forcrand den Nitroessigester als Einwirkungsproduct von Bromessigester auf Silbernitrit erhalten haben will, haben die Verf. die letztgenannten beiden Substanzen unter den verschiedensten Bedingungen zur Reaction gebracht, aber in keinem Falle Nitroessigester erhalten, dagegen u. a. zwei bisher unbekannte Verbindungen aufgefunden, das Oxalesternitriloxyd, $COOC_2H_5.C{:}N{:}O$, und den Dicyanoxyddicarbonsäureester, $C_2N_2O_2(COOC_2H_5)_2$, welche bei der Reduction beide Glykokoll liefern. Die Verf. haben im Ganzen 1275 g Bromessigester mit 1815 g Silbernitrit zur Reaction gebracht, in den meisten Fällen unter Verwendung von Aethylalkohol als Verdünnungsmittel, und dabei die folgenden 8 Verbindungen aufgefunden:

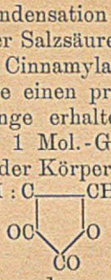
1. Glykolsäureäthylester, $CH_2(OH).COOC_2H_5$ . . . . . 163,0 g
2. Aethylglykolsäureäthylester, $CH_2(OC_2H_5).COOC_2H_5$ . . . 9,5 „
3. Glykolsäureesternitrit, $CH_2(O.NO).COOC_2H_5$ } zus. . . . 30,0 „
4. Glykolsäureesternitrat, $CH_2(O.NO_2).COOC_2H_5$ }
5. Oxalsäurediäthylester . . . . . 197,0 „
6. Oxalesternitriloxyd, $COOC_2H_5.C{:}N{:}O$ . . . . . 1,0 „
7. Dicyanoxyddicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester), $COOC_2H_5.C{:}N{:}O$ / $O{:}N{:}C.COOC_2H_5$ . . . . . 28,0 „
8. Verbindung $C_{12}H_{15}O_8N = C_3O_2N(COOC_2H_5)_3$ . . . . . 10,0 „

Die Verf. besprechen die einzelnen Verbindungen näher. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 870.) *β*

Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd.

Von E. Erlenmeyer jun.

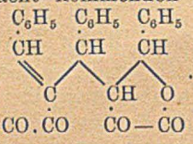
Bei der Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd mittels gasförmiger Salzsäure beobachtete Verf., wie früher[1]) mitgetheilt, ausser der öligen Cinnamylameisensäure und einem gelatinösen Product in geringer Menge einen prachtvollen gelben Körper. Derselbe wurde in reichlicher Menge erhalten bei der Condensation von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure. Die Untersuchung hat ergeben, dass der Körper ein α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolacton vorstellt:



. Bei der Reduction mit Zink und Essigsäure entstehen daraus zunächst zwei offenbar stereoisomere Oxolactone der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ und bei weiterer Reduction eine Oxysäure der Formel $C_{17}H_{16}O_3$. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun speciell mit dem gelatinösen Körper, der sich auf Zusatz von Salzsäure in einen körnigen oder auch flockigen Niederschlag verwandelt; durch Lösen des letzteren in absolutem Alkohol konnten schöne, farblose Krystalle erhalten werden. Als Ergebniss der Ausführungen des Verf. ist hervorzuheben, dass der untersuchte Körper der Formel $C_{27}H_{20}O_6$ entsprechen dürfte, entstanden gemäss der Gleichung:

$$3\,C_6H_5.CHO + 2\,CH_3.CO.COOH = C_{27}H_{20}O_6 + 3\,H_2O.$$

Von den in Betracht kommenden Constitutionsformeln ist die wahrscheinlichste:

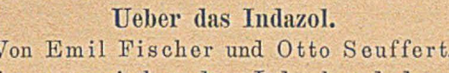


. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 817.) β

Ueber das Indazol.

Von Emil Fischer und Otto Seuffert.

Die Beziehungen zwischen dem Indazol und dem Anhydrid der *o*-Hydrazinobenzoësäure, welche aus den Structurformeln



abgeleitet werden können, sind bisher experimentell nicht geprüft worden. Diese Lücke wird durch vorliegende Arbeit ausgefüllt, welche zugleich eine bequeme Darstellung des bisher schwer zugänglichen Indazols aus der billigen Anthranilsäure ergiebt. Phosphoroxychlorid verändert bei 100—120° sowohl die freie Hydrazinobenzoësäure, als auch ihr Hydrochlorat schnell, liefert aber verschiedene Producte, je nachdem die Reaction im offenen oder geschlossenen Gefässe vor sich geht. Im ersteren Falle entsteht vorzugsweise *o*-Hydrazinobenzoësäureanhydrid, im letzteren wird dieses allmälich weiter in Chlorindazol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C\\N\end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix}Cl\\NH\end{smallmatrix}$ umgewandelt. Zur Darstellung des letzteren wird am besten salzsaure *o*-Hydrazinobenzoësäure mit der 7-fachen Menge Phosphoroxychlorid 4 Std. im Einschlussrohr auf 120° erhitzt, dann das überschüssige Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Drucke vollständig abdestillirt und das zurückbleibende Chlorindazol mit Wasserdampf überdestillirt. Das Chlorindazol zeigt den Schmelzp. 148° (corr. 150°), das durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen conc. Schwefelsäure erhaltene Acetylproduct den Schmelzp. 67° (corr.). Das Chlorindazol lässt sich mit Salzsäure und Zinkstaub bequem reduciren zum Indazol vom Schmelzp. 146° (corr. 148°). Von Derivaten wurden noch beschrieben die Nitroso- und die Methylverbindung des Chlorindazols, sowie das Benzylidendiindazol. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 795.) β

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol.

Von Edgar Wedekind.

Das Menthol reagirt unter dem Einfluss von Mineralsäuren ausserordentlich leicht mit Formaldehyd unter Austritt von Wasser. Lässt man die Einwirkung bei Gegenwart von Salzsäuregas vor sich gehen, so addiren sich zunächst je 1 Mol. Chlorwasserstoff und Formaldehyd an 1 Mol. Menthol unter Abspaltung von Wasser: $C_{10}H_{19}.OH + HCl + H_2CO = C_{10}H_{19}.O.CH_2Cl + H_2O$. Der so entstehende gechlorte Methylmenthyläther ist ein an der Luft rauchendes Oel, welches durch Wasser oder Alkalien in seine drei Componenten rückwärts zerlegt wird. Der Chlormethylmenthyläther hat das spec. Gew. 0,9821 und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Er siedet unter 16 mm Druck constant bei 160—162°, bei gewöhnlichem Druck bei ca. 230° unter theilweiser Zersetzung. Durch Destillation des Aethers bei Gegenwart von freiem Menthol wird das äusserst beständige Dimenthylmethylal (Methylendimenthyläther) gebildet:

$$C_{10}H_{19}.O.CH_2Cl + HO.C_{10}H_{19} = C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_{19} + HCl.$$

Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 57°. Das Dimenthylmethylal ist ein schwach riechender, indifferenter Körper, der durch seine Beständigkeit ausgezeichnet ist und daher erst bei höheren Temperaturen durch concentrirte Mineralsäuren angegriffen wird; nach Prof. Kobert's Prüfung ist die Substanz ungiftig und passirt offenbar den Organismus unverändert. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 813.) β

[1]) D. chem. Ges. Ber. *1899.* **32**, 1450.

Ueber *p*-Methylbenzylidenacetessigester. Von B. Flürscheim. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 787.)

Anilin- und Chinolin-Derivate von Metalltrichloriden. Von Hugo Schiff. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 804.)

Ueber das Phenanthroxazin. Von Francis R. Japp und W. B. Davidson. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 806.)

Eine Synthese von $\alpha\alpha'$-Dimethyladipinsäuren. Von Otto Mohr. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 807.)

Zur Kenntniss der Condensationsproducte aus Aldehyden und Aminen. Von A. Hantzsch und O. Schwab. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 822.)

Ueber Anile aus Thiophenaldehyd. Von A. Hantzsch und Rudolf Witz. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 841.)

Ueber einige Condensationsproducte aliphatischer Nitroverbindungen. Von Roland Scholl. (D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 862.)

6. Agricultur-Chemie.

Ueber das Chlorbedürfniss der Buchweizenpflanze.

Von Adolf Mayer.

Aus den Nobbe'schen Untersuchungen geht hervor, dass Chlorkalium nicht allein die beste Form der Kalizufuhr ist, sondern dass auch Chlor nöthig ist für den normalen Kreislauf des Buchweizens. Verf. theilt daher einige Versuche und von ihm gesammelte Thatsachen mit, aus welchen in Verbindung mit einer kritischen Besprechung des schon Bekannten geschlossen werden darf, dass die beiden obigen Sätze in dieser Form nicht aufrecht zu erhalten sind. 1. Er schliesst, dass der Satz Nobbe's von der physiologischen Ungleichwerthigkeit gleich zusammengesetzter, aber aus ungleichen Salzen zusammengemischter, verdünnter Nährlösungen empirisch unbewiesen, wie auch theoretisch mit den Grundsätzen der physikalischen Chemie nicht zu vereinigen ist. Aber selbst wenn durch neue Versuche eine nicht vollständige Gleichwerthigkeit ungleich bereiteter Mischungen erwiesen werden sollte, könnte dieser Ungleichwerthigkeit doch keine Bedeutung für die Praxis der Düngung eingeräumt werden, da bei der leichten Dissociationsfähigkeit stark verdünnter Lösungen nicht von einem längeren Beharren in der gegebenen chemischen Form die Rede sein kann. 2. Der Satz Nobbe's von der Unentbehrlichkeit des Elementes Chlor für die Buchweizenpflanze hat nur eine beschränkte Bedeutung für bestimmte Ernährungsweisen unter künstlichen Umständen und erscheint in der Praxis der Landwirthschaft so gering, dass die Düngerlehre damit nicht zu rechnen braucht. 3. Im Gegentheil hat sich in dieser Praxis der Buchweizen als ein Gewächs erwiesen, das grossen Schaden leiden kann selbst durch mässige Düngung mit Kalisalzen, welche, wie der Kainit, auf 1 Aequivalent Kali mehrere Aequivalente Chlor enthalten. 4. Der Schwerpunkt der Nobbe'schen Untersuchungen liegt in der Auffindung der Rolle des Chlorkaliums (oder von Salzen, aus welchen sich dieses durch Umsetzung bilden kann) für den Stärketransport in der Pflanze, welche Function durch die seitherigen Versuche in erweitertem Umfange bestätigt werden konnte. (Journ. Landwirthsch. *1901.* **49**, 41.) ω

Chilisalpeter beim Rübenbau.

Von Briem.

Der Aufsatz enthält einen Rückblick auf die vor 50 Jahren zuerst aufgetauchten und dann allmälich weiter entwickelten Methoden, Chilisalpeter zur Düngung (und speciell Kopfdüngung) der Zuckerrüben zu verwenden. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 620.) λ

Verseuchung der Rübenfelder durch Nematoden.

Von Hollrung.

Neue Versuche bestätigten, dass Schnitte in allen Formen, eingesäuerte Rübenblätter und -köpfe und Scheidekalk ganz gefahrlos sind, und die Erde sowie der Schlamm aus den Bassins dann, wenn das Ablaufwasser genügend alkalisch gehalten wird; die Prüfung solcher Erde und des Schlammes vor dem Abfahren bleibt stets rathsam. (Blätt. Rübenb. *1901.* 8, 115.) λ

Krankheiten der Zuckerrübe.

Von Stoklasa.

Verf. giebt einen Ueberblick über die in Böhmen 1898—1900 aufgetretenen thierischen und pflanzlichen Schädiger der Rübe; seine Beobachtungen stimmen im Ganzen mit den auch in anderen Ländern gemachten überein. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 349.) λ

Verletzte Rüben.

Von Meurin.

Es ist höchst wichtig, auf gutes Ausheben der Rüben zu achten, da jede Verletzung raschen Rückgang des Zuckergehaltes begünstigt; von 10000 Rüben z. B. erwiesen sich 53,8 Proc. hochpolarisirend und zur Zucht geeignet, 46,2 Proc. aber zuckerarm und untauglich; von ersteren zeigten nur 2,2 Proc. Verletzungen, von letzteren aber 54,5 Proc., also über die Hälfte. (Blätt. Rübenb. *1901.* 8, 116.) λ

Die Analyse von Böden. Von J. A. Murray. (The Analyst *1901.* **26**, 92.)

Der Einfluss des Walzens auf den Stand des Getreides. Von v. Seelhorst. (Journ. Landw. *1901.* **49**, 1.)

Conservirung der Rübenblätter. Von Procházka. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 365.)

Fütterung mit Melasse und Melassen-Futtermitteln. Von Velich. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 372.)

Absorption von Kali durch Silicate. Von Rümpler. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 625.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Zur Kenntniss der Darstellung und Zusammensetzung der Digitalis-Glykoside.

Von M. Cloetta.

Krystallisirtes Digitonin wurde in möglichst reinem Zustande hergestellt. Dasselbe lieferte eine völlig klare wässerige Lösung; beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Wasserbade entsteht eine gelbe Lösung, welche sich nach einigen Minuten olivengrün, aber auch nicht andeutungsweise roth färbt; bei der Keller'schen Reaction entsteht in den ersten 10—15 Min. überhaupt keine Farbenreaction, erst nach längerem Stehen eine gelbe, keine röthliche Zone. Auch in der procentischen Zusammensetzung wurden Abweichungen von den Angaben Kiliani's gefunden; die erhaltenen Werthe passen am besten für $C_{28}H_{47}O_{14} + H_2O$ (!). Die Befreiung vom Krystallwasser gelang nur dadurch, dass die Krystalle nach 3-tägigem Trocknen im Vacuum bei 60° in möglichst wenig 96-proc. Alkohol gelöst, mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt und die aus dieser Lösung nach einigen Tagen ausgeschossenen Krystalle im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Die dann erzielten Analysenwerthe stimmten nahezu für die der obigen entsprechende wasserfreie Formel. Durch einen neuen Versuch wurde es mit ziemlicher Sicherheit erwiesen, dass das so charakterisirte Product in Digitalisblättern wenigstens in geringer Menge vorhanden ist. Das Schmiedeberg'sche amorphe Digitonin ist von dem krystallisirten durchaus verschieden; seine wässerigen Lösungen geben im Gegensatz zu demselben mit Magnesium- und Ammoniumsulfat Fällungen; es giebt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure eine erst schwach lila, dann prachtvoll violett, dunkelviolett, schliesslich schwarz-roth gefärbte Lösung, bei der Keller'schen Reaction sofort eine blassrosa Zone. Die Analysenzahlen stimmen für die Formel $C_{27}H_{46}O_{14}$, etwas abweichend von denen Schmiedeberg's, mit dessen Angaben aber die Eigenschaften der Substanz gut übereinstimmen. Auch das amorphe Digitonin scheint sich in den Digitalisblättern zu finden. Pharmakologisch steht es dem krystallisirten nahe. Digitalinum verum konnte in den Blättern auch bei wiederholten Versuchen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aus diesen lässt sich hingegen Digitoxin mit Leichtigkeit gewinnen. Dieses findet sich auch in dem aus den Samen gewonnenen Digitalinum germanicum, und es ist wohl möglich, dass die zuverlässigere Wirkung dieses Präparates gegenüber Digitalinum verum auf diesem Gehalte beruht. Es zeigte sich übrigens, dass Digitoxin bei Fällung der Lösungen mit Gerbsäure nur unvollständig abgeschieden wird, so dass die Verarbeitung so behandelter Lösungen sich empfehlen dürfte. (Arch. experiment. Pathol. *1901.* **45**, 435.) *sp*

Citrapten oder Citronencamphor.

Von Eug. Theulier.

2,500 kg Citronenschnittchen ergaben nach der Concentration im Vacuum bis zum vollkommenen Abzug der Terpene 200 g eines sehr dunkelgelben Productes. Nach dem Abkühlen wurde Alles halbflüssig in Folge der Entstehung von kleinen Krystallen in Form von sehr feinen zu Haufen vereinigten Nadeln. Diese Krystalle wurden von der concentrirten Citrone durch Absaugen auf einer Porzellanplatte abgeschieden. Das so gewonnene Product besteht, wenn alle Flüssigkeit fort ist, aus einer ziemlich compacten, sehr schwach hellgelb gefärbten Masse, welche eine wachsartige Beschaffenheit besitzt. Ihr Schmelzpunkt ist nicht gut zu bestimmen. Ein Theil beginnt bei ca. 80° zu schmelzen, und fast die gesammte Masse wird bei 123° flüssig, wobei immer noch ein ungeschmolzener Kern zurückbleibt. Um zu bestimmen, ob ein homogener Körper vorlag oder ein mehr oder weniger complexes Gemisch, behandelte Verf. das rohe Citrapten mit siedendem Alkohol. Aus der Untersuchung darf man schliessen, dass das Citrapten oder Citronencamphor genannte Product keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus verschiedenen Körpern besteht: einem unschmelzbaren organischen Salz und einem schmelzbaren heterogenen Theile. Dieser letztere wird selbst zum grössten Theil aus einer Verbindung gebildet, welche bei 145° schmilzt, und einer anderen, deren Schmelzpunkt sich bei ca. 76° befinden dürfte. Die letztere Verbindung dürfte im Citrapten nur in Spuren vorhanden sein. Was diese beiden Verbindungen noch unterscheidet, ist der Umstand, dass die Verbindung, welche bei 145° schmilzt, sehr leicht in prismatischen Nadeln krystallisirt, während die andere stets aus ihren alkoholischen Lösungen amorph und gallertartig ausfällt, wenn sie feucht ist. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 465.) *γ*

Ueber die ätherischen Oele der Vetiverwurzel.

Von Eug. Theulier.

Das ätherische Oel der Vetiverwurzel oder Iwarancusa oder Kuskus wird von den Wurzeln einer Graminee, Andropogon Muricatus, Retz, geliefert. Die Pflanze wächst in Indien, hauptsächlich in Madras. Das ätherische Oel wird hauptsächlich auf Réunion producirt. Gewöhnlich rechnet man die Ausbeute an Oel aus den trocknen Wurzeln auf 0,1—0,8 Proc. Um das Oel zu gewinnen, destillirt man die Wurzeln in gewöhnlichen Destillirgefässen erschöpfend mit Wasser. Das von Réunion kommende Oel unterscheidet sich etwas von dem Oel, das Verf. selbst in Grasse destillirt hat. Dieses Oel ist von dunkel braun-grüner Farbe, seine Viscosität ist sehr gross. Das spec. Gewicht bei 16° ist 1,0115 und bei 20° gleich 1,0091. Von dem Oele löst sich 1 ccm sehr leicht in $1^1/_2$ ccm 80-gräd. Alkohol. Das Oel besitzt eine ziemlich grosse Acidität. Das spec. Gewicht, Drehungsvermögen, die Gesammt-Verseifungszahl, die Säurezahl zeigen bei den Oelen verschiedener Herkunft grosse Abweichungen, die Löslichkeit und die wahre Verseifungszahl sind jedoch gleich. — Aus der Untersuchung muss man schliessen, dass die Oele verschiedener Herkunft dieselben Bestandtheile besitzen, aber in verschiedenem Mengenverhältniss. Ausserdem muss das Oel einer in der Wurzel selbst während des Trockenwerdens weitgehenden Oxydation unterliegen, und diese Oxydation lässt harzige Producte mit hohen Siedepunkten entstehen, die sich in dem in Grasse destillirten Oele vorfinden. (Bull. Soc. Chim. *1901.* 3. Sér. **25**, 454.) *γ*

Ueber wilden Safran in der Krim.

Die Krim ist der einzige Ort Russlands, in dem der Crocus wild wächst, und zwar erscheint im September nach dem ersten Regen eine so grosse Menge Blüthen, dass die besetzten Felder einen violetten Schimmer annehmen. Die Blüthe dauert den ganzen Herbst bis zum Beginn der Fröste. Der wilde Crocus der Krim — Crocus autumnalis oder Crocus sativus L. var. Pallassii — kann den cultivirten anderer Länder vollständig ersetzen, da kein Unterschied im Aussehen, Farbe, Geschmack und Aroma vorhanden ist. Etwas kleiner sind die Narben des wilden Crocus, was aber den Werth nicht beeinflusst, nur die Arbeit beim Sammeln und Sortiren vergrössert. Bei eintretender Cultur würde sich auch dieser Uebelstand bald geben. Augenblicklich wird das Einsammeln des Crocus in der Krim noch gar nicht betrieben, obgleich die Krim den Gesammtbedarf Russlands zu decken im Stande wäre. Wird ferner berücksichtigt, dass das Sammeln und Sortiren von Greisen und Kindern geschehen kann und die Kosten ca. 10 Rbl. pro 1 Pfd. ausmachen würden, während der Preis des eingeführten Safrans 15—20 Rbl. beträgt, so gebietet sich die Gewinnung des Safrans als Nebenbetrieb der Kleinlandwirthschaft von selbst. (Farmaz. Westn. *1901.* **5**, 24.)

Sollte der wilde Krimsche Safran auf dem Markte erscheinen, so wären pharmakognostische und chemische Bearbeitungen desselben sehr wünschenswerth. *a*

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Ueber die Gährung der Pentosen.

Von A. Schöne und B. Tollens.

Im Gegensatz zum Trauben- und Fruchtzucker, welche mit Hefe bekanntlich leicht gähren, und zur Galaktose, welche zwar etwas langsamer, aber doch vollständig mit Bierhefe sich in Alkohol und Kohlensäure zersetzt, stehen andere Zuckerarten, welche von E. Fischer hergestellt sind, und ebenso auch die Pentosen. Die Verf. haben Flüssigkeiten, in welchen Pentosane und Pentosen vorhanden waren, der Einwirkung von Hefe ausgesetzt und einerseits die Pentosen und Glykogen im Allgemeinen vor und nach der Gährung, andererseits die Gährproducte bestimmt. Hierbei hat sich in der That eine Verminderung der Pentosen herausgestellt, und als Producte dieser Zersetzung sind wenig Alkohol und ferner Säuren, wie Essigsäure und Milchsäure, entstanden. Arabinose hat sich dagegen nicht mit Hefe zersetzt. Die Verf. haben nach Möglichkeit versucht, bei diesen Gährungen fremde Organismen auszuschliessen; die Versuche wurden mit Lagerbierhefe und rein gezüchteter Hefe ausgeführt. Aus denselben geht also hervor, dass bei ca. 1 Woche dauernder Hefegährung von Flüssigkeiten, welche neben anderen Kohlenhydraten Pentosane oder Pentosen, d. h. Substanzen, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol liefern, enthalten, diese letzteren sich vermindern, und dass hierbei neben wenig Alkohol erhebliche Mengen von Säuren (Milchsäure, Essigsäure) entstehen. Reine Arabinose ergab bei wiederholten Versuchen mit reiner Hefe keine Gährung; mit einem Organismus aus saurer Milch, welcher im bakteriologischen Laboratorium zu Göttingen gezüchtet wurde, zeigte dagegen Arabinose Zersetzung, bei welcher Alkohol und Säuren auftraten. (Journ. Landwirthsch. *1901.* **49**, 29.) *ω*

Zur Theorie der Fermentprocesse.

Von Carl Oppenheimer.

Bredig hat gezeigt, dass die katalytische Wirkung der Fermente sich in keinem wesentlichen Punkte von der des Platinsols unterscheidet; trotzdem hält Verf. die Bezeichnung solcher Körper wie des

letzteren als anorganische Fermente nicht für berechtigt. Hier fehlt zunächst die bei den eigentlichen Fermenten vorhandene Beziehung zu Secretionsproducten. Ferner ist die katalytische Wirkung von der eigentlichen Fermentwirkung trennbar, und letzterer, der specifischen, geht eine Verbindungsreaction, welche von sterischen Verhältnissen abhängig zu sein scheint, voraus. (Münchener medicin. Wochenschrift *1901*. **48**, 624.) *sp*

Ueber den Einfluss der Menge des aufgenommenen Wassers auf die Milchsecretion des Rindes.

Von B. Koch.

Verf. bespricht zunächst die verschiedenen Versuche, welche bisher über obige Frage, sowie den Einfluss des Kochsalzes auf die Milchsecretion des Rindes ausgeführt worden sind, und beschreibt dann den von ihm ausgeführten Fütterungsversuch. Nach demselben ist die Frage, ob es möglich ist, durch erhöhte Salzgaben und dadurch gesteigerten Wasserconsum die von den Kühen erzeugten Milchmengen zu erhöhen, womit dann eine erhebliche Verminderung des Gehaltes der Milch an Trockensubstanz und deren einzelnen Theilen Hand in Hand geht, zu verneinen. Es ist allerdings die Möglichkeit vorhanden, dass einige Kühe bei nicht allzu starker Salzgabe etwas mehr Milch liefern, als ohne solche, andererseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, dass durch diese Maassnahmen bei anderen Kühen die Milchsecretion herabgedrückt wird. Das Interesse des Milchconsumenten wird durch eine verstärkte Salzfütterung und deren Folgen also kaum benachtheiligt, da die Zusammensetzung der Milch sich auf Grund der vorliegenden Versuche in erheblicher Weise zu ihrem Nachtheile nicht verändert. Das Resultat dieses Versuches ist sehr wohl erklärlich, wenn man bedenkt, dass die Milch das Product der thätigen Drüsenzellen ist, welche zwar das für die in ihnen stattfindenden Umsetzungen nöthige Rohmaterial aus dem Blute entnehmen, aber in einer ihnen eigenartigen Weise zu dem Secret verarbeiten, und wenn man ferner beachtet, dass, ein ausreichendes nährstoffreiches Futter vorausgesetzt, die Höhe des Milchertrages und die Zusammensetzung der Milch jedenfalls in erster Linie, wenn nicht allein, von der Entwickelung der Milchdrüsen, also von der Individualität des einzelnen Thieres abhängig ist. (Journ. Landwirthsch. *1901*. **49**, 61.) *ω*

Zur Frage der Entstehung von Aceton aus Eiweiss.

Von Leo Schwarz.

Während die neueren Forschungen mit grosser Uebereinstimmung dazu führten, den Zusammenhang zwischen Eiweisszerfall und Acetonbildung zu negiren, glaubten Blumenthal und Neuberg, einen solchen annehmen zu sollen, weil ihnen die Bildung von Aceton durch Behandlung von Gelatine mit Eisensalzen und Wasserstoffsuperoxyd gelang. Verf. bestreitet die Zulässigkeit einer solchen Schlussfolgerung um so mehr, als für *d*-Glykonsäure bereits die Abweichung in dem Verhalten gegen das genannte Oxydationsmittel einerseits, der Abbau im Organismus andererseits experimentell festgestellt ist. Uebrigens können die von den genannten Autoren erhaltenen Acetonmengen, so weit aus ihren Angaben beurtheilt werden kann, nur sehr gering gewesen sein; so liegt die Annahme nicht fern, dass dasselbe überhaupt nur von einer Verunreinigung der Gelatine herstamme. Hierfür spricht, dass Verf. bei einer Nachprüfung kein Aceton in dem Reactionsgemisch nachweisen konnte. (D. med. Wochenschr. *1901*. **27**, 251.) *sp*

Weitere Mittheilungen über meine Methode zum Nachweise von Menschenblut.

Von Uhlenhuth.

Die Eiweissarten verschiedener Vogeleier zeigten, abweichend von denen des Vogelblutes, eine gewisse Uebereinstimmung in ihrem Verhalten gegen das auf die bekannte Art gewonne specifische Serum. Was die Verwerthung des für Menschenblut specifischen Serums zu forensischen Zwecken anbelangt, so sind diesbezüglich noch einige Vorfragen zu erledigen, von deren Beantwortung es abhängt, ob Blutproben in der Form, in welcher sie den Experten vorzuliegen pflegen, noch mit Erfolg der Reaction unterworfen werden können. Verf. hat nun festgestellt, dass Blutproben, bis zu 3 Monaten angetrocknet oder gefault oder im Schnee bei —10° gefroren, die specifische Reaction mit aller Schärfe gaben. Auch in mit schwach alkalischer Seifenlösung hergestellten Blutwaschwässern und in Menstrualharn war der Nachweis von Menschenblut auf diese Weise leicht zu führen. (D. med. Wochenschr. *1901*. **27**, 260.) *sp*

Ueber Wismuthvergiftung.

Von F. Mühlig.

Die früher beobachteten Vergiftungserscheinungen nach Gebrauch von Bismutum subnitricum sind meist als Folgen von Unreinheit des Präparates betrachtet worden. Verf. hat in 2 Fällen bei Anwendung zweier aus verschiedenen angesehenen Fabriken stammender Präparate, deren Reinheit durch chemische Untersuchung festgestellt wurde, äusserlich gegen Brandwunden übereinstimmende Vergiftungssymptome auftreten sehen, die erst nach Auskratzen der wismuthhaltigen Gewebstheile verschwanden. Dieselben äusserten sich in bläulich-schwarzer Verfärbung von Zahnfleisch, Zunge und Gaumen, Speichelfluss und heftigen Schluckbeschwerden. In beiden Fällen war eine Behandlung mit Oel und Kalkwasser vorangegangen. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901*. **48**, 592.) *sp*

Die Giftwirkung des Alkohols bei einigen nervösen und psychischen Erkrankungen.

Von Wagner v. Jauregg.

Die ganze Art der Wirkung, insbesondere das Auftreten von Delirium bei Alkoholentziehung und die Milderung der Erscheinungen durch Alkoholgaben, führt Verf. zu der Annahme eines alkohologenen Giftes, das sich im Organismus bildet, und gegen welches Alkohol als Gegengift wirkt; diese Annahme hat bei den herrschenden Anschauungen über Giftwirkung und Immunität eine gewisse Berechtigung. (Wien. klin. Wochenschr. *1901*. **14**, 359.) *sp*

Beiträge zur Kenntniss der Wirkungen des Antiarins.

Von Karl Hedbom.

Antiarin, die wirksame Substanz des Ipoohgiftes, stand in besonderer Reinheit zur Verfügung. Die vielseitigen Versuche bestätigten in qualitativer Beziehung die schon vorliegenden Angaben über die Wirkungsweise; es wurde die Grösse der toxischen und der letalen Dosis genau festgestellt, wobei sich entgegen einzelnen früheren Angaben die reine Substanz als stärker wirksam gegenüber dem Rohgift erwies. Von letzterem verhielten sich zwei Muster in Bezug auf die Beeinflussung der Reflexerregbarkeit abweichend von einander, obwohl in beiden als wirksamer Bestandtheil lediglich Antiarin anzunehmen ist. Bemerkenswerth ist, dass auch das Spaltungsproduct des Antiarins, Antiarigenin, wenn auch in schwächerem Maasse, die für die Digitalisgruppe charakteristische Wirkung auf das Froschherz besitzt. Einige nebenbei ausgeführte Versuche mit einem anderen seltenen Glykosid, dem Echusin, ergaben für dieses die gleichen Wirkungen auf den Nerven-Muskelapparat des Frosches wie für Antiarin, aber erst bei der vierfachen Dosis. (Arch. experiment. Pathol. *1901*. **45**, 317.) *sp*

Behandlung der Gicht und des gichtischen Rheumatismus mit Sidonal oder chinasaurem Piperazin.

Von G. Bardet.

Nach einigen historischen Erörterungen berichtet Verf. über drei Fälle, in denen er die Untersuchung des Harnes vor der Behandlung 3 Tage nach deren Beginn und in 14-tägigen Intervallen nachher vornahm. In Einklang mit den theoretischen Voraussetzungen constatirte er eine sofort einsetzende Verminderung der Harnsäureausscheidung, die in einem Falle aber nur gering war, weil Patient den Diätvorschriften untreu wurde. Welchen Antheil diese an der Aenderung in den anderen Fällen hatten, ist aus der Mittheilung nicht zu ersehen. (Bull. gén. de Thérap. *1901*. **149**, 818.) *sp*

Zur Behandlung der Gicht mit Chinasäure.

Von Salfeld.

Bei Tagesgaben bis zu 7 g trat keinerlei Nebenwirkung ein. In 4 Gichtfällen trat eine erhebliche Coupirung der Anfälle ein, und das Ausbleiben jeder Wirkung in einem Falle von Gelenkrheumatismus wird als besonderer Beweis für die Specifität der Wirkung betrachtet. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901*. **48**, 633.) *sp*

Untersuchungen über das Dialysat der Digitalis grandiflora.

Von Schwarzenbeck.

Mit dem von Golatz & Co. hergestellten Dialysat wurden meist gute Erfolge erzielt. Danach steht es in keiner Weise der Digitalis purpurea nach, der Erfolg scheint sogar schneller einzutreten. (Centralbl. inn. Med. *1901*. **21**, 407.) *sp*

Zur Behandlung der Rhachitis mit Nebennierensubstanz.

Von Max Hönigsberger.

Die in Frage stehende Organtherapie wurde von Stölzner empfohlen, der hierfür besondere „Rachitol"-Tabletten bei E. Merck herstellen liess. Verf. prüfte theils mit diesen, theils mit dem „Suprarenal" von Borroughs, Wellcome & Co. das Verfahren an 20 Kranken nach, musste aber trotz einiger Besserungen einzelner Symptome constatiren, dass eine specifische Wirkung gegenüber der Rhachitis nicht vorhanden ist. (Münchener medicin. Wochenschr. *1901*. **48**, 627.) *sp*

Ueber unvollkommene Zuckeroxydation im Organismus. Von Paul Mayer. (D. med. Wochenschr. *1901*. **27**, 262.)

Therapeutische Erfahrungen über das Yohimbin Spiegel. Von Berger. (D. med. Wochenschr. *1901*. **27**, 269.)

Ueber hämolytisches Serum durch Blutfütterung. Von S. Metalnikoff. (Centralbl. Bakteriol. *1901*. **27**, 531.)

Kakodylate des Natriums, Magnesiums, Guajakols, Eisens und des Chinins. Von Burlureaux. (Bull. gén. de Thérap. *1901*. **149**, 524.)

Abführende Wirkung des Natriumpersulfates. Von Edgard Hirtz. (Bull. gén. de Thérap. *1901*. **149**, 547.)

Ueber therapeutische Verwendung und Erfolge des Fersans bei Chlorosen und Anämien. Von J. Königstein. (Wien. med. Pr. *1901*. **42**, 591, 644, 690.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Kaolingruben im Vicentinischen.

Seit mehreren Jahrhunderten werden die Kaolingruben von Tretto, Schio, Sant' Orso und Torrebelvicino in der italienischen Provinz Vicenza ausgebeutet. Das Lager, eingebettet zwischen Triaskalk im Liegenden und Porphyrtuff im Hangenden, besteht aus thonigem Kaolin, der als weisser Thon von Vicenza im Handel ist. Er tritt in Form von Linsen auf, hat seine grösste Mächtigkeit im Orco-Thale und reicht bis zum oberen Lauf des Agno und bis zum Berge Civillina. In dem Kaolinlager ist Eisenkies reich vertheilt. Der kaolinische Thon ist entweder weiss und plastisch mit wenig Resten von Feldspath und liefert mehr als die Hälfte verwendbares Material; oder er ist weniger rein und giebt nur $^1/_3$ Verkaufswaare. Der Eisengehalt hindert die Verwendung zur Porzellanfabrikation. Man hofft jedoch, durch magnetische Scheidung das Eisen zu entfernen und das Material hierfür brauchbar machen zu können. In den Bauen wird nur von November bis Mai gearbeitet, in der anderen Zeit wird das geförderte Material verarbeitet. Die Jahresproduction beläuft sich auf etwa 4000 t Verkaufsproduct. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 217.) *u*

Das Caolinga-Oelfeld, Californien. Von W. G. Young. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 403.)

Mittheilungen über das Kern-River-Oelfeld, Californien. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 431.)

Die Zinkbleilager in Südwest-Arkansas. Von B. Philipps. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 431.)

Ueber den Zusammenhang der geologischen Verhältnisse mit den Quellen in der Gegend östlich von Göttingen. Von K. Olshausen. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 189.)

Das Blei Australiens. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 218.)

12. Technologie.

Erzeugung von Salpetersäure aus atmosphärischem Stickstoff.

Von M. I. Wilbert.

Bezugnehmend auf die Versuche von Lord Rayleigh, Stickstoff in atmosphärischer Luft zu verbrennen, weist Verf. darauf hin, dass es vielleicht möglich wäre, auch in grösserem Maassstabe Stickstoffverbindungen aus der Luft herzustellen. Als Energiequelle sollen die Hochofengase dienen, deren Energie in besonderen Gasmaschinen, wie eine solche auf der Pariser Weltausstellung zu sehen war, für Kraftzwecke nutzbar gemacht werden könnte. Diese Kraft würde in elektrische Energie umgewandelt und diese zur Erzeugung der Stickstoffverbindungen verwendet, deren Rohmaterial uns ja in unbegrenzten Mengen zur Verfügung steht. (Amer. Journ. Pharm. *1901.* **73**, 171.) *β*

Ueber die Zusammensetzung des californischen Petroleums[2]).

Von Charles F. Mabery und Edward J. Hudson.

Aus der Untersuchung über die Zusammensetzung des californischen Petroleums lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Ein wesentliches Charakteristicum ist die relativ kleine Menge an Destillaten unter 225°. Der Hauptkörper der rohen Oele aus den hauptsächlichen Feldern, Oele, welche unter 225° destilliren, besteht aus Methylenen, die denjenigen in russischem Oele in Siedepunkten und spec. Gewicht ähnlich sind, ausgenommen das Undekanaphthen $C_{11}H_{22}$, das Dodekanaphthen $C_{12}H_{24}$ und das Tridekanaphthen $C_{13}H_{26}$, deren Siedepunkte andere sind. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist im californischen Oele offenbar viel grösser. Die Benzolhomologen bilden eine beträchtliche Menge der Destillate, besonders derjenigen mit niedrigeren Siedepunkten. Im Destillate 221—222° vom Puente-Oel der Puente Oil Company war so viel Naphthalin zugegen, dass das Destillat bei 0° fest wurde. Das californische Petroleum unterscheidet sich ganz und gar von den östlichen Oelen, dem pennsylvanischen, dem von Ohio, Canada etc., und auch stofflich vom russischen Oel, da es Glieder der Reihe C_nH_{2n+2} nicht enthält. Beiläufig mag bemerkt werden, dass das californische Petroleum sich von den anderen bisher untersuchten Petrolölen durch seinen grossen Gehalt an Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen unterscheidet, welche noch untersucht werden sollen. Die höher als 225° siedenden Antheile sind noch nicht eingehender untersucht. Sie bilden die schätzbarsten Bestandtheile der Schmieröle und Asphalte, welche aus dem Petroleum abgeschieden werden. In einigen Destillaten, z. B. des Summerland-Oeles, wurden Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} identificirt. (Amer. Chem. Journ. *1901.* **25**, 253.) *γ*

Ueber die Zusammensetzung des japanischen Petroleums.

Von Charles F. Mabery und Shinichi Takano.

Die Oelfelder in Japan sind vielversprechend und entwickeln sich am raschesten unter allen neu entdeckten Oel-Territorien. 1891 wurden 56000 Bbls., 1899 aber schon 1000000 Bbls. Oel gewonnen. Das Oel-Territorium in Japan befindet sich in der Provinz Echigo und besitzt mindestens eine Ausdehnung von 90 Proc. der nördlichen Küste des japanischen Meeres. — Die Resultate der Untersuchung zeigen, dass das japanische Petroleum zum grösseren Theile aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}, aus Methylenkohlenwasserstoffen, besteht. Wahrscheinlich enthalten die sehr schweren Oele Kohlenwasserstoffe mit 2 oder mehr Methylenringen der Reihe C_nH_{2n-2} oder C_nH_{2n-4}. Einige der Oele enthalten feste Paraffin-Kohlenwasserstoffe, andere nicht. Die Menge an Benzolderivaten in den Oelen ist relativ kleiner als im californischen Petroleum. Die Menge der Stickstoff- und Schwefelverbindungen ist ganz verschieden. In einigen Oelen wurden die Procentgehalte fast ebenso hoch gefunden wie im californischen Petroleum, in anderen waren die Beträge viel kleiner. (Amer. Chem. Journ. *1901.* **25**, 297.) *γ*

Zur Chemie der Papierleimung.

Von P. Friedlaender und H. Seidel.

I. Das Wesen der Leimung. Die Wirkung der Leimung beruht immer darauf, dass das leimende Mittel im fertigen Papier unlöslich in kaltem Wasser ist. Solches ist der Fall bei der animalischen und vegetabilischen Leimung, welch' letztere hauptsächlich in Betracht kommt. Die Ausgangsmaterialien für die vegetabilische Leimung sind das Kolophonium, die Soda oder Aetznatron, schwefelsaure Thonerde und Stärke, die aber hierbei keine chemische Rolle spielt. Die Verf. geben ein Beispiel einer Harzseifekochung, bestehend aus Harz, Aetznatron und Wasser. Ueber die Zusammensetzung des Niederschlages, den die schwefelsaure Thonerde in der Harzmilch hervorbringt, sind die Meinungen sehr getheilt. Nach dem Versuche der Verf. tritt beim Fällen von harzsaurem Natron mit schwefelsaurer Thonerde eine Verbindung von Harzsäure und Thonerde ein. II. Untersuchung der Harzseife. Dieselbe zerfällt in die Natronbestimmung, die Gesammt-Harzbestimmung und die Wasserbestimmung. III. Untersuchung der Harzmilch. Hierbei ist der Trockenrückstand, das Natron, das Harz, die Stärke zu bestimmen. IV. Berechnung des freien und gebundenen Harzes. V. Animalischer Leim. Die chemischen Methoden zur Bestimmung der eigentlichen Leimsubstanz, wie die Fällung mittels Gerbsäure oder die Stickstoffbestimmung, sind von zweifelhaftem Werthe. Grobe Verfälschungen, wie Zusatz von Gyps, Bleiweiss, Calciumphosphat, werden durch die Aschenbestimmung nachgewiesen. Guter Leim soll nicht mehr als 15 Proc. Wasser enthalten. VI. Mitscherlich's Gerbleim. Dieses Product wird zur Leimung von Papieren verwendet, bei denen es auf Weisse nicht ankommt. Es besitzt den Vorzug ziemlicher Ersparniss an schwefelsaurer Thonerde. Es ist äusserlich einer gewöhnlichen Harzseife vollkommen ähnlich, kann aber, da es aus Aetznatron, vegetabilischem Leim (aus Horn), Harz und Sulfitablauge besteht, leicht davon unterschieden werden. VII. Kolophonium. Bezüglich der Untersuchung des Kolophoniums selbst können keine analytischen Vorschriften gegeben werden. Anorganische Verunreinigungen werden durch Veraschung, organische durch Lösen der Probe in Aether und Wägen des unlöslichen Rückstandes bestimmt. VIII. Schwefelsaure Thonerde. Dieselbe ist nach den bekannten analytischen Methoden auf Freisein von Eisen und freier Säure zu prüfen. IX. Fabrikationswasser. Auch hier ist ein Eisengehalt schädlich für die Leimung, ebenso ein Gehalt an organischen Substanzen, die bei der Leimung im Papier zurückgehalten werden und ihm eine Missfärbung verleihen. Hoher Kalkgehalt verursacht hohen Harzverbrauch und macht dadurch das Papier unansehnlich. (Mitth. k. k. Technol. Gewerbe-Mus., Wien. *1901.* **11**, 65.) *δ*

Ueber Rohsaft-Vorwärmer.

Neben Siede's Reiniger mit Ketten-Vorrichtung und dem sehr guten Markwort's (der aber eine Person zur Bedienung erfordert) wird namentlich der Apparat mit Schnecke von Boos empfohlen, der sehr gut und ununterbrochen arbeitet, falls die Höhe des Saftstandes und die Tourenzahl stets passend regulirt werden. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 726.) *λ*

Vollständige Ausnutzung der Kohlensäure des Saturationsgases.

Von Štěpánek und Červený.

Alle Saturateure werden geschlossen und zu einer Batterie verbunden; das Ofengas gelangt in einen Recipienten und von diesem aus unter Druck in den letztgefüllten Saturateur, sammelt sich, so weit es unverbraucht blieb, in einem besonderen Behälter und strömt von diesem (unter etwa 0,2 at Druck) zur 2. und 3. Saturation. Die Arbeit verläuft sicher, rasch und so glatt, dass ein Fettzusatz nicht mehr nöthig ist. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 363.) *λ*

Verarbeitung der Abläufe.

Von W.

Verf. glaubt, dass die jetzigen relativ hohen Melassen- und niedrigen Zuckerpreise die Schaffung besonderer, meist kostspieliger Anlagen zur Ablaufverarbeitung nicht rechtfertigen, ja dass man selbst Abläufe von 62—63 und sogar 64 Reinheit meist mit grösserem Vortheile verkaufen, als nochmals einkochen wird. (Centralbl. Zuckerind. *1901.* **9**, 644.) *λ*

[2]) Vergl. auch Chem.-Ztg. *1900.* **24**, 925.

Aufarbeitung der Nachproducte.

Von Ruhnke.

Verf. bespricht eingehend Claassen's Apparate und Verfahren, die, weil auf wissenschaftlichen Grundlagen beruhend, allein das, was andere versprachen, wirklich und nachweislich leisten, d. h. Abläufe von unter 70 bis über 80 Reinheit jedes Mal in gut krystallisirten Zucker und in Melasse von 60 und weniger Reinheit zerlegen; die Anlage ist, gegenüber der Leistung, nicht zu theuer und wird sicherlich in jeder Hinsicht grosse Vortheile bringen. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 729.) λ

Schnitzeltrocknung nach Sperber.

Von Büttner und Meyer.

Es wird nachgewiesen, dass die im Strohmer'schen Berichte angeführten Zahlen von Holeček und Svatoš grobe Widersprüche enthalten und völlig unmöglich sind, so dass wesentliche Voraussetzungen, von denen Strohmer ausging, nicht zutreffen. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 632.) λ

Schnitzeltrocknung nach Sperber.

Von Strohmer.

Strohmer verweist auf die zu erwartenden Ergebnisse des in mehreren Fabriken für die nächste Campagne eingerichteten Grossbetriebes und lehnt es unter Darlegung der vorliegenden Gründe ab, sich in eine Polemik einzulassen, zu der er selbst keinen Anlass geboten hat, und die vorerst fruchtlos bleiben müsste. (D. Zuckerind. *1901.* **26**, 732.) λ

Der Handelsverkehr mit Benzolen, ihre Zusammensetzung, Untersuchung und Verwerthung. Von Fritz Frank. (Chem. Ind. *1901.* **24**, 238, 261.)

Ueber Kalköfen. Von Friš. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1901.* **25**, 352.)

Milchsäure bei der Herstellung von Leder. Von Alan A. Claflin. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1901.* **20**, 210.)

Die Bewerthung von Gersten für Brauerei und Brennerei. Von Wm. Frew. (Journ. Soc. Chem. Ind. *1901.* **20**, 221.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Mittheilungen über die Stahlerzeugung im basischen Martinofen.

Nach Thomas Turner. Von K. Poech.

Turner äussert sich dahin, dass auch für West-Schottland, wo der beste saure Stahl erzeugt wird, das basische Martinverfahren von Wichtigkeit sein wird, da bereits Mangel an reinen Erzen fühlbar wird. Zur Erzeugung von Qualitäts-Tiegelgussstahl will er weisses oder halbirtes Hämatitroheisen im basischen Martinofen verarbeiten und dasselbe durch Spiegeleisen oder nach Darby aufkohlen; eventuell wird das Material im sauren Ofen oder Converter vorgefrischt. Er beschreibt dann englische Oefen und Verhältnisse. Die englischen Martinöfen fassen 30 bis 40 t, zwischen den sauren Wänden und dem basischen Herde kommt eine Lage neutrales Material, Chromerz; der Herd ist Dolomit, angerührt mit Theer. Turner giebt Durchschnittsanalysen von englischen basischen Roheisensorten. Man arbeitet mit 70—80 Proc. Roheisen und 20 bis 30 Proc. Schrott. Zwei Beispiele des basischen Verfahrens, mit und ohne Entschwefelung, sind genau ausgeführt. Pro 1 t fertige Blöcke werden verbraucht: 0,675 t basisches Roheisen, 0,075 t graues Roheisen, 0,338 t Schrott, d. i. 1,088 t Gesammteinsatz; dazu kommt 0,175 t Erz, 0,2 t Kalkstein, 0,025 t Kalk, 0,0022 t Spiegeleisen, 0,0022 t Ferromangan. Der Phosphorgehalt geht im Product auf 0,05—0,06 Proc. durchschnittlich herunter. (Stahl u. Eisen *1901.* **21**, 331.) *u*

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

Von August Zugger.

Zu der gleichnamigen Veröffentlichung[3]) fügt der Verf. seine Beobachtungen über eine zufällig sehr zinnreiche Charge basischen Martinflusseisens. Das Material hielt 0,55 Proc. Zinn, 0,015 Antimon, 0,03 Arsen, 0,182 Kupfer; es liess sich tadellos zu Platinen auswalzen, nur bei der Weiterverarbeitung auf Blech zeigten sich an den Kanten Risse, welche aber, wie festgestellt wurde, nicht auf Rothbruch zurückzuführen waren. Das Flusseisen liess sich zu Bandeisen auswalzen, bei der Kaltbiegeprobe vollständig zusammenfalten und ergab 40 kg Reissfestigkeit bei 31 bis 34 Proc. Dehnung. Ein Zinngehalt von 0,5 Proc. scheint also nicht besonders ungünstig auf Walzbarkeit, Festigkeit und Dehnung zu wirken, höchstens wird die Schweissbarkeit beeinträchtigt. (Stahl u. Eisen *1901.* **21**, 400.) *u*

Die ausländischen Capitalien in der Eisen- und Kohlen-Industrie Russlands. Von E. Davidson. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 193.)

Ueber saure Grubenwässer und deren Verwendung zur Kesselspeisung. Von Alexander Katz. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1901.* **49**, 201.)

Das Verfahren von Ellershausen zur Verhüttung geschwefelter blei- und zinkhaltiger Erze. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1901.* **60**, 196.)

Die russische Kohlen- und Roheisen-Industrie mit besonderer Berücksichtigung der südrussischen Verhältnisse. Von Neumark. (Glückauf *1901.* **37**, 321.)

[3]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 128.

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Herstellung von Baryterde im elektrischen Ofen.

Nach Bradley und Jacob.

Ein inniges Gemenge von 137 Th. Schwerspath und 7—12 Th. Kohle wird im elektrischen Ofen erhitzt. Es bildet sich zunächst Schwefelbaryum nach der Formel: $4BaSO_4 + 4C = BaS + 3BaSO_4 + 4CO$, das in der Hitze des Ofens und in Gegenwart des Schwerspathes in Baryterde übergeht: $3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2$. Man erhält somit eine Mischung von etwa 60 Th. Baryterde, 40 Th. Schwefelbaryum und eine gewisse Menge Schwerspath. Durch Zufügen von Schwerspath zu der im Ofen befindlichen Masse vermehrt man die Ausbeute an Oxyd. Nach Auflösen in heissem Wasser und Concentriren der Lösung scheidet sich aus dieser krystallisirte Baryterde aus. (L'Ind. électro-chim. *1901.* **5**, 8.) *d*

Darstellung der Silicide der alkalischen Erden.

Nach B. I. B. Mills.

Die Silicide der alkalischen Erden können im elektrischen Ofen hergestellt werden, wenn man ihre Oxyde oder Salze mit Kieselsäure und Kohle in passenden Verhältnissen mischt[4]). Man erhält die Silicide von Baryum und ebenso die von Calcium und Strontium nach den Formeln:

1. $BaCO_3 + 2SiO_2 + 6C = BaSi_2 + 7CO$.
2. $BaO + 2SiO_2 + 5C = BaSi_2 + 5CO$.
3. $BaSO_4 + 2SiO_2 + 6C = BaSi_2 + SO_4 + 6CO$.
4. $Ba_3P_2O_8 + 6SiO_2 + 20C = 3BaSi_2 + 2P + 20CO$.
5. $BaSiO_3 + SiO_2 + 5C = BaSi_2 + 5CO$.

Um nach der ersten Formel zu arbeiten, mischt man 197—200 Th. des Carbonates je nach seiner Reinheit mit 120—130 Th. reinem Quarzsand und 84—90 Th. Koks oder gestossenem Anthracit. Die Silicide können zur Bereitung reinen Wasserstoffs dienen nach der Formel:

$$CaSi_2 + 6H_2O = Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 10H,$$

wobei sich Baryumsilicid schnell in kaltem und warmem, Calciumsilicid langsam in kaltem und schnell nur in warmem Wasser zersetzt, während Strontiumsilicid die Mitte zwischen beiden hält. In verdünnten Säuren zersetzen sich alle Silicide sehr rasch. (L'Ind. électro-chim. *1901.* **5**, 7.) *d*

Der Frasch-Process für die elektrolytische Raffination von Nickel.

Nach einer früheren kurzen Mittheilung über dieses Verfahren[5]) erscheinen jetzt nähere Angaben mit Apparatzeichnungen, nachdem der Erfinder mehrere Patente erhalten hat. Das Verfahren betrifft die Scheidung und Raffination von Kupfer, Nickel, Kobalt etc., die Gewinnung dieser Metalle aus Steinen und Erzen, die Reinhaltung der Bäder durch Benutzung eines ammoniakalischen Elektrolyten (Ammoniumsulfat oder -chlorid), die Erzeugung von Metallsalzlösungen aus Kupfernickelsteinen unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalien und die Gewinnung von Nickelsalzlösungen für Vernickelungszwecke. Der Apparat für die Verarbeitung der Erze und Gewinnung der Metalle (ohne Alkaligewinnung) besteht aus einem langen Kasten, dessen Boden aus Kohlenanoden besteht, die von zerkleinertem Kupfer-Nickelstein überdeckt sind; auf dieser Schicht ruht das Diaphragma, bestehend in einer Sandschicht. Mehrere Kathoden hängen vertical im Bade. Die Laugen-Circulationseinrichtung ist angegeben. Um einen reinen Elektrolyten zu haben ohne besondere Reinigung, gedenkt Frasch, Ammoniumsulfat oder -chlorid als Elektrolyt zu benutzen, es bildet sich Nickel- oder Kupfer-Ammoniumsulfat, das Metall wird abgeschieden, der Elektrolyt regenerirt sich, Eisen und andere Stoffe gehen nicht in den Elektrolyten. Bei dem anderen Verfahren will Frasch Kupferstein oder Erz in Kochsalzlösung elektrolysiren, dabei im Anodenraum die betreffenden Chloridlösungen, im Kathodenraum Alkalilauge erzeugen (*und was wird im Diaphragma vor sich gehen?*). Diese Metallchloridlösungen werden in anderen Bädern zerlegt unter Benutzung von Kupferstein-Anoden und Sand-Diaphragma, wobei nur Kupfer abgeschieden wird. Ueber die Reinigung des mit Nickel, Kobalt und Eisen angereicherten Elektrolyten werden nur Andeutungen gemacht. Auf die Herstellung eines Nickelammoniumsalzes für Vernickelung braucht nicht näher eingegangen zu werden. (Eng. and Mining Journ. *1901.* **71**, 429.)

Auch diese Veröffentlichung kann die Bedenken gegen die praktische Ausführbarkeit der Vorschläge nicht zerstreuen. *u*

Drehstrom-Motoren der Actiengesellschaft Siemens & Halske.

Bei der Construction der Drehstrom-Motoren der Actiengesellschaft Siemens & Halske wurde einer günstigen Gestaltung des Anlaufens besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wie bekannt, ist es nicht empfehlenswerth, bei höheren Leistungen Drehstrom-Inductionsmotoren mit Kurzschlussankern unter Last anlaufen zu lassen, da die Anlaufsstromstärke eine Höhe erreichen würde, welche dem Leitungsnetz schädlich wäre. Man sieht sich daher allgemein genöthigt, für grössere Leistungen die Motoren mit Schleifringen auszurüsten und einen Widerstand vorzusehen, welcher beim Anlaufen des Motors zunächst in den Rotorstromkreis eingeschaltet ist und, nachdem der Anker die volle Tourenzahl ungefähr erreicht hat, kurz geschlossen wird. Die Actiengesellschaft

[4]) Vergl. auch Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 298.
[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 307.

Siemens & Halske baut nun für Leistungen von 1—80 P. S. Drehstrom-Motoren mit selbstthätiger Gegenschaltung. Diese Motoren, deren Schaltung durch D. R. P. geschützt ist, zeichnen sich durch bedeutende Anzugskraft bei verhältnissmässig geringer Anlaufsstromstärke aus. Ihre Wirkungsweise beruht auf einer eigenartigen selbstthätigen Umschaltung der Ankerwickelung. Diese Ankerwickelung ist in zwei Theile zerlegt, deren inducirte elektromotorische Kräfte beim Anlaufen gegen einander wirken und erst, nachdem der Motor etwa 70 Proc. seiner normalen Tourenzahl erreicht hat, mittels eines selbstthätigen Centrifugalkurzschliessers geschlossen werden. Bei grösseren Motoren wird dieselbe Anordnung in Verbindung mit einer Widersstandstufe ausgeführt, und es erfolgt dann das Kurzschliessen der Widerstände bezw. Wickelungen in zwei Stufen derart, dass bei 50 Proc. der normalen Tourenzahl zunächst die Widerstände und bei etwa 80 Proc. die Wickelungen geschlossen werden. Die Motoren laufen demnach während des normalen Betriebes mit ökonomisch arbeitenden, kurz geschlossenen Wickelungen ohne Schleifringe und Bürsten. Der Centrifugalkurzschliesser ist auf der Motorwelle montirt, und die Contacte desselben sind in einem gusseisernen Gehäuse untergebracht. Die Motoren eignen sich daher auch für feuergefährliche Betriebe. (Nach einges. Original.) *c*

16. Photochemie. Photographie.

Eine neue Titrirmethode des Chlorgoldes.

Von H. Reeb.

Verf. hat eine volumetrische Methode der Analyse des Goldchlorids ausgearbeitet, die auf der Entfärbung des Goldchlorids durch Natriumthiosulfat beruht. Da diese Entfärbung sich regelmässig nur unter der Bedingung zeigt, dass man die Goldchloridlösung in die Lösung des Thiosulfates giesst, die Berechnung des Gewichtes es aber nöthig macht, die Thiosulfatlösung in die Goldchloridlösung einzuführen, benutzt Verf. den folgenden Kunstgriff: Man setzt einerseits eine 1-proc. Titerlösung von Goldchlorid, andererseits eine 0,1-proc. wässerige Lösung von Natriumthiosulfat an, misst dann 1 ccm der Goldlösung ab und setzt ihr 3—6 Tropfen einer gesättigten Jodkaliumlösung zu. Die beim Umrühren der Lösung sofort eintretende tiet braune Färbung zeigt an, dass das Goldchlorid sich in Jodid und freies Jod umsetzt. Diese braune Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz der 0,1-proc. Natriumthiosulfatlösung entfärbt. Das von letzterer verbrauchte Volumen liest man an der Scala ab. Die Zahl der Cubikcentimeter der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung, mit 4 multiplicirt, ergiebt dann in Hundertsteln den Titer des Goldchlorids. Um also z. B. genau 1 ccm der 1-proc. Goldchloridlösung zu entfärben, gebraucht man 10 ccm der 0,1-proc. Natriumthiosulfatlösung; der Titer des Chlorids wird sein: 10 ccm $\times$ 4 = 40 Proc., d. h. 100 g Chlorid enthalten 40 g reines Gold. (Phot. Mittheil. *1901.* **38**, 128.) *f*

Ueber den Einfluss des Bindemittels auf den photochem. Effect in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induction.

Von R. Abegg, nach Versuchen mit Cl. Immerwahr.

Wird ein in freier Luft befindliches Bromsilberkorn von Licht von bestimmter Stärke getroffen, so spaltet es Brom ab, und dieses würde, in der Umgebung des Korns verbleibend, sehr schnell die weitere Lichtwirkung hindern, wenn nicht durch das Wegdiffundiren sehr schnell diese Hemmung beseitigt und so die weitere Lichtwirkung ermöglicht würde. Ist dagegen das Bromsilberkorn von Gelatine eingehüllt, so wird einerseits das frei werdende Brom durch die Gelatine gebunden, andererseits die Diffusion des etwa noch nicht gebundenen Broms gegen die Diffusion in freier Luft erheblich verlangsamt. Dass der erstere, vergrössernde Einfluss erheblich überwiegt, ist durch die grosse Sensibilisationswirkung der Gelatine bewiesen, und dass der Einfluss einer Diffusionsbehinderung nachweisbar ist, wird durch die Versuche der Verf. wahrscheinlich gemacht. Es wurden vergleichsweise zwei Bromsilbergelatineplatten belichtet, von denen die eine das Glas, die andere die empfindliche Schicht der Lichtquelle zuwendete. Die grösste und deshalb wesentlich wirksame (durch Absorption und Zerstreuung innerhalb der Emulsionsschicht noch nicht geschwächte) Lichtintensität herrscht mithin in einem Falle in der Schichtebene, die an Luft, im anderen Falle in der, die an Glas grenzt. Bei der Belichtung der Schicht von der Luftgrenze her wird der photochemische Effect wesentlich in dieser Grenzschicht localisirt sein, da sich dem durch Absorption geschwächten Lichte in den tieferen Lagen der Schicht wegen der immer mehr erschwerten Diffusion immer mehr Halogen entgegenstemmt, bei der Belichtung von der Glasseite her wird dagegen der photochemische Effect sich mehr durch die ganze Schicht vertheilen; der Gesammteffect wird aber wesentlich geringer sein, weil die Lichtwirkung an der Glasgrenze einen viel erheblicheren Halogenwiderstand findet als an der diffusionsbegünstigten Luftgrenze. Die Versuche entsprachen genau diesen Erwartungen: die von der Glasseite belichteten Platten zeigten ein erheblich schwächeres Bild, welches auf der Glasseite und an der Schichtoberfläche ziemlich gleichzeitig beim Entwickeln erschien, während das Bild auf der von der Schichtseite her belichteten Platte schneller und kräftiger auf der Oberfläche der Schicht erschien und erst langsam nach der Glasseite durchschlug. Die mikroskopische Prüfung ergab, dass bei der Glasseitenbelichtung die Körner in allen Schichttiefen gleichmässig vertheilt waren, während sie bei der gewöhnlich exponirten Platte fast nur in einer Ebene, der Oberfläche der Schicht, lagen. Ein Gegenversuch durch Auflegen von Glimmerplättchen auf Platten, die von der Schicht aus belichtet worden waren, zeigte, dass die lose Berührung nicht ausreichend ist, um die Halogendiffusion aus der Schicht heraus wirksam zu verhindern. Von Wichtigkeit ist der Einfluss der Belichtungsdauer auf das hier beschriebene Phänomen. Bei längeren Belichtungen werden die bei „Moment"-Belichtungen sehr starken Unterschiede der normalen und der glasseitigen Belichtung undeutlich. Diese Beobachtung ist gleichzeitig eine Erklärung für die erheblichen Unterschiede des photochemischen Effectes zwischen continuirlicher und intermittirender Belichtung.[6]) Die angeführten Ueberlegungen sind offenbar nichts Anderes als eine Deutung der photochemischen Induction von Halogensilberemulsionen. (Arch. wiss. Phot. *1901.* **2**, 271.) *f*

Photographie in einem geschlossenen Buche.

Eine höchst merkwürdige Thatsache theilt F. Jerris Smith mit, die er selbst praktisch erprobt hat, nämlich die photographische Wiedergabe von Abbildungen in Büchern durch Phosphorescenzlicht. Das Verfahren ist von praktischer Wichtigkeit, wo es sich darum handelt, photographische Aufnahmen von Bildern in Büchern zu machen, ohne dass diese Bücher von ihrem Standorte oder aus dem Bibliothekzimmer entfernt werden. Dazu ist das Verfahren von denkbar grösster Einfachheit. Man nimmt ein Stück Carton in der erforderlichen Grösse, bestreicht es mit sogen. Leuchtfarbe, wie sie die Firma E. de Haën-List vor Hannover herstellt, und setzt es eine Zeit lang dem Sonnenlicht oder auch dem elektrischen Bogenlicht aus. Dann legt man es gegen die Rückseite des aufzunehmenden Blattes. Auf die Vorderseite des letzteren legt man entweder eine Trockenplatte oder ein genügend grosses Negativpapier. Natürlich muss die lichtempfindliche Fläche beim Einlegen und Herausnehmen unter einem lichtdichten Tuche gehalten werden. Ist die Einführung geschehen, so klappt man das Buch einfach zu und lässt es je nach der Papierdicke des Bildes 20 Min. bis zu 1 Std. fest geschlossen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Reproduction fertig, und die fernere Behandlung ist dieselbe wie bei jeder gewöhnlichen Photographie. Hat man weder Sonnen- noch Bogenlicht zur Hand, so kann die Leuchtfarbe auch durch Magnesiumlicht selbstleuchtend gemacht werden. *c*

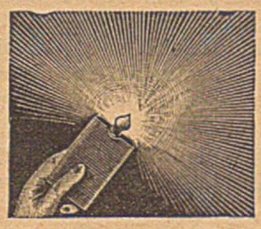
17. Gewerbliche Mittheilungen.

Geschwindigkeitsmesser.

Die Firma Gebr. Heine, Maschinenfabrik in Viersen (Rheinland), führt bei ihren Centrifugen die gesetzlich geschützte Anordnung eines Geschwindigkeitsmessers aus. Derselbe, ein sogenanntes Dr. Braun'sches Gyrometer, bildet den Kopf einer hohlen Spindel, welche sich um eine auf gusseisernem Fusse ruhende feste Spindel mit Kugellager leicht dreht und am unteren Ende eine Riemenscheibe trägt, die von dem ziehenden Ende des Centrifugenriemens berührt und bewegt wird. Die Riemenscheibe des Gyrometers erhält den gleichen Durchmesser, den die Riemenscheibe der Trommelachse hat. Das Gyrometer macht deshalb genau die gleiche Anzahl Umdrehungen wie die Trommel. Die Montage ist sehr einfach und vollkommen unabhängig von Motor und Centrifuge. Die Nachtheile der bisher bekannten Geschwindigkeitsmesser, welche meist zu complicirt sind und kein dauernd zuverlässiges Functioniren gewährleisten, sind bei dieser Construction vermieden. (Nach einges. Original.) *c*

Elektrische Taschenlampe.

Unter anderen elektrischen Gebrauchsgegenständen bringt die Firma A. Heinemann & Co., Berlin SW, auch eine in beistehender Abbildung dargestellte elektrische Taschenlampe auf den Markt, die auch für Chemiker sich nützlich erweisen dürfte, da sie in dunklen Zimmern, auf Wegen oder in Räumen, die mit brennbaren Gasen gefüllt sind, überhaupt für eine kurze, schnelle Beleuchtung äusserst werthvoll ist. Der Apparat in elegantem Lederetui umfasst eine Trockenbatterie von $3^1/_2$ bezw. $4^1/_2$ V. und trägt eine kleine Birne, die den Platindraht umschliesst. Durch Druck einer Feder gegen den Hals der Birne wird der Strom geschlossen, und der Draht erglüht. Die Lampe, welche eine Lichtstärke von 2—3 Normalkerzen hat, kann durch Einsetzen frischer Batterien stets gebrauchsfertig erhalten werden. (Nach einges. Original.) *c*



Ueber die Leuchtkraft des Petroleums. Von F. Schaffer und J. Schütz. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1901.* **49**, 162.)

[6]) Chem.-Ztg. Repert. *1899.* 23, 268.

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