

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 25. Mai 1901.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 42.)

No. 18. 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.

### Calkins' Probenehmer für Schiedsproben.

Da es eine ziemlich umständliche und schwierige Arbeit ist, aus einem grossen Posten Material eine genaue Durchschnittsprobe zu nehmen, so hat man verschiedene automatische Probenehmer erfunden. Der Calkins'sche Apparat ist besonders einfach, er soll 1—100 Pfd. Erz schnell und exact verarbeiten, wozu für 100 Pfd. 10 Min., für 1—10 Pfd., die bis auf 120 g genau heruntergebracht werden können, nur 1—2 Min. nöthig sein sollen. Die einzelnen Theile sind leicht aus einander zu nehmen und zu reinigen. Wie aus der beigegebenen Zeichnung ersichtlich ist, besteht der Apparat in der Hauptsache aus 2 über einander befindlichen, etwas konischen, oben offenen Blechgefässen, die durch Kurbel und Zahnübertragung in entgegengesetzter Richtung um ihre Verticalachse in Rotation versetzt werden. Auf dem Boden der Gefässe ist ein Blechkegel befestigt, ausserdem ist der Raum durch Scheidewände in 4 Theile getheilt, der Boden der einen der 4 Kammern fehlt, so dass  $\frac{1}{4}$  des Materials in den unteren ebenso eingerichteten Topf fällt. Man erhält also in dem Gefäss zum Auffangen der Probe nur  $\frac{1}{16}$  des Materials. Durch die Bewegung der Kurbel wird auch der über dem obersten Rotationsgefässe angebrachte Fülltrichter in schüttelnder Bewegung gehalten. Der Apparat ist von geringer Grösse und kleinem Gewicht; er wird in den Handel gebracht von F. W. Braun & Co., Los Angeles, Californien. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 534.)

Der vorstehend beschriebene Apparat scheint dem Ref. ein sehr brauchbarer Laboratoriumsgegenstand zu sein. u

### Notiz über die Moleculargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Waage.

Von M. Otto.

• Verf. macht darauf aufmerksam, dass die von Ladenburg<sup>1)</sup> als neu vorgeschlagene Methode der Moleculargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Waage schon 1897 von ihm selbst angegeben sei.<sup>2)</sup> Verf. hat damals auch den von ihm angewandten Apparat, sowie den Gang der Versuche beschrieben; als Resultat erhielt er die Dichte des Ozons = 1,6584, d. h.  $\frac{1}{2}$  Mal so gross wie die des Sauerstoffs. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1118.)  $\beta$

### Zur Kenntniss des Jodes und der Farbe der Jodlösungen.

Von Wilhelm Vaubel.

Im Allgemeinen unterscheidet man unter den das Jod auflösenden Flüssigkeiten zwei verschiedene Reihen, nämlich einmal solche Verbindungen, bei denen die Jodlösung eine violette, und dann solche, bei denen die Jodlösung eine gelbe bis braune Farbe zeigt. Verf. hat nun mit Hilfe des Spectroskopes die Farbe der Lösungen von Jod in organischen Lösungsmitteln festgestellt und unterscheidet 3 verschiedene Lösungen: 1. eine violette Lösung, welche den rothen und blauen Streifen im Spectralapparat zeigt; 2. eine verdünnte Lösung, die einen rothen, gelben und grünen Streifen zeigt, der mit Zunahme der Concentration bis auf Roth zurückgeht; 3. eine verdünnte Lösung mit einem rothen Streifen. — Aus den Beobachtungen ergeben sich folgende allgemeine Regeln: 1. In den sogen. violetten, bezw. den blau-rothen Lösungen vermag den Absorptionsstreifen entsprechend die Jodmolekel dieselben Schwingungen auszuüben, wie im dampfförmigen Zustande. Hierzu gehören ausser der Lösung in Schwefelkohlenstoff besonders diejenigen in Kohlenwasserstoffen, sowie fast durchweg in halogenhaltigen Verbindungen. Einige Ausnahmen unter den halogenhaltigen Verbindungen finden sich in der dritten Gruppe. Dagegen ist besonders beachtenswerth, dass der Eintritt von Halogen bei Mono- und Trichloressigsäure, sowie dem Chloral den Uebertritt in die erste Gruppe bedingt, indem der Einfluss des Halogens den des anderen Restes, welcher im entgegengesetzten Sinne wirkt, überwiegt. 2. Zu den Verbindungen der zweiten Gruppe gehören hauptsächlich sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, deren Gehalt an diesen Elementen anscheinend der Jodmolekel derartige Schwingungen aufnöthigt, dass auch der blaue Streifen absorbirt wird. Man kann diese Erscheinung nicht

auf die etwa vorhandene Association der Flüssigkeitsmolekeln unter sich zurückführen, da dieselbe wohl bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen als vorhanden angesehen werden muss, nicht aber bei den stickstoffhaltigen. Dagegen sind Stickstoff und Sauerstoff Elemente, die verschiedenartige Werthigkeiten besitzen und demgemäss Anlagerungsproducte bilden können in gleicher Weise, wie dies bei der Jodjodkaliumlösung der Fall ist. — Erwähnenswerth ist noch das Verhalten der Lösungen des Jodes in concentrirter Schwefelsäure. In ganz concentrirter Säure (von 83 Proc. an) ist die Farbe der Lösung violett, geht beim Verdünnen in Gelb über, etwa bei einer Concentration von ca. 66 Proc.  $H_2SO_4$ , und wird mehr bräunlich bei ca. 42 Proc.  $H_2SO_4$ . In Salpetersäure ist die Lösung des Jodes gelblich, ebenso bekanntlich in Wasser. (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 381.)  $\delta$

### Die elektrolytische Reinigung von Quecksilber.

Von W. M. A. Johnson.

Das Quecksilber wird in einem Glastrog mit einer Lösung, die 4 Proc. Kaliumnitrat und 17 Proc. Salpetersäure enthält, übergossen und mittels eines in das Metall tauchenden, in Glas eingeschmolzenen Platindrahtes und zweier in die Flüssigkeit reichender Kohlenkathoden während langer Zeit einem schwachen Strome von etwa 0,03 A. ausgesetzt. Enthält es etwas Silber, so wird der Lösung noch 0,1 Proc. Chlorkalium zugefügt. Verf. glaubt, dass seine Methode in Laboratorien, die dauernd über eine Stromquelle verfügen, mit Vortheil das gewöhnliche Verfahren werde ersetzen können. (Electrical World and Engin. 1901. 37, 634.) d

### Ueber die Wärmeabsorption durch Kohlensäure und ihren Einfluss auf die Temperatur der Erdoberfläche.

Von Svante Arrhenius.

In einer Abhandlung vom Jahre 1896<sup>3)</sup> hat Verf. versucht, den Einfluss zu berechnen, welchen eine Aenderung im Kohlensäuregehalte der Luft auf die Temperatur der Erdoberfläche ausüben würde, und benutzte zur Berechnung ein Princip, welches darauf beruht, dass die Strahlung der Gase und speciell der Kohlensäure rapid mit der Temperatur steigt. Seit dem Erscheinen dieser Abhandlung sind unsere Kenntnisse über mehrere in die Rechnung einbezogene Factoren bedeutend erweitert worden, und Verf. hat deshalb durch neue Versuche die früheren Ergebnisse revidirt und zur Berechnung der Absorption eine empirische Formel aufgestellt. Diese Formel soll ausdrücken, dass für genügend geringe Werthe von  $l$  (d. h. Länge der Kohlensäuresäule reducirt auf Atmosphärendruck) die Absorption, wie die Zahlen Tyndall's andeuten, der Kohlensäure proportional ist. Weiter soll für  $l = \infty$   $A = 100$  werden, denn bei genügender emittirender Menge eines Gases wird das Emissionsspectrum desselben continuirlich, und in Folge dessen muss eine unendlich dicke Schicht eines Gases einem absolut schwarzen Körper entsprechen. Dieses Verhalten zeigt die folgende Formel:

$$\log a = -D[(1 + Bl)^c - 1],$$

worin  $a = 1 - \frac{A}{100}$  gesetzt ist.  $D$ ,  $B$  und  $c$  sind aus den Beobachtungen

zu bestimmende Constanten. Durch Probiren von verschiedenen Werthen fand Verf.:  $c = 0,25$ ,  $B$  nahezu  $= 1$  und  $D = 0,0028$ . Aus den Versuchen ging ferner hervor, dass selbst bei so grossen Kohlensäuremengen, wie die in der Atmosphäre befindlichen, und noch grösseren, die Wärmeabsorption der Kohlensäure stetig und ganz merklich zunimmt, wenn die Kohlensäuremenge wächst. — Schliesslich geht aus der umfangreichen Abhandlung noch hervor, dass, wenn kein anderes absorbirendes Gas (Wasserdampf) in der Atmosphäre vorhanden wäre, die Kohlensäure der Erde einen Wärmeschutz bereiten würde, wodurch die Temperatur etwa  $12^\circ C$ . höher ausfiele als ohne diesen Schutz. Zum Zustandekommen einer Eiszeit, einer Temperatursenkung von  $4,5^\circ$  entsprechend, müsste der Kohlensäuregehalt auf etwa 0,30 des jetzigen Betrages sinken. Zur Erhöhung der Temperatur um  $8-9^\circ$  über den jetzigen Betrag, was einer Rückkehr des Eiszeitklimas entsprechen würde, müsste der Kohlensäuregehalt auf etwa den 5-fachen Betrag des jetzigen Werthes steigen. Eine Aenderung von 1 Proc. im jetzigen Betrage des Kohlensäuregehaltes würde die Temperatur der Erde um  $0,044^\circ$  verändern. (Öfvers. öfv. kgl. Vetensk. Accad. Förhandl. 1901. I, 25.)  $h$

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 631; vergl. Chem.-Ztg. 1901. 25, 308.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 1897. 125, 78; Chem.-Ztg. 1897. 21, 70.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. 1896. 41, 237.



Zur Einheit der Atomgewichte. Von H. Erdmann. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 27, 127.)

Ueber die Addition von Wasserstoff und anderen einfachen Molekeln an ungesättigte Verbindungen. — Das Benzolproblem vom stereochemischen Standpunkte aus. — Ueber die dichtere Aneinanderlagerung der mehrwerthigen Atome bei conjugirten Systemen benachbarter Doppelbindungen. — Ueber intramoleculare Umlagerungen und ihre Erklärung durch die intramoleculare Bewegungsfähigkeit der mehrwerthigen Elemente. Von Emil Erlenmeyer jun. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 316, 43, 57, 71, 75.)

Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Hydroderivate der Verbindungen mit cyclischer Kette. Von G. Pellini. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 1.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Titer und spec. Gewicht der reinen Salzsäure.

Von O. Schmatolla.

Schon ganz geringe Verunreinigungen (Alkalimetalle des Glases) beeinflussen den Titer, den die reine Salzsäure bei einem bestimmten spec. Gewichte haben soll. Die chemischen Fabriken stellen ausschliesslich titrimetrisch ein, wodurch sich das meistens um 0,002—0,003 höhere spec. Gewicht erklärt. Reine käufliche Säure vom vorgeschriebenen spec. Gew. 1,1240 hatte den Titer 38,2, während umgekehrt zwei reine käufliche Säuren vom Titer 38,5 das spec. Gew. 1,1265 bzw. 1,1255 hatten. Letztere, auf das spec. Gew. 1,1240 eingestellt, hatte dann den Titer 38,3. Verf. schlägt deshalb vor, bei einem Titer von 38,5 das spec. Gew. auf 1,1240—1,1260 festzustellen. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 349.) s

### Ueber das Schwefeltrioxyd.

Von Rudolf Schenck.

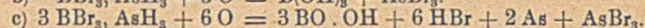
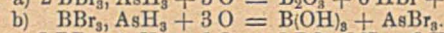
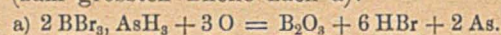
Seit langer Zeit schon ist es bekannt, dass das Schwefelsäureanhydrid im festen Zustande in 2 Modificationen aufzutreten vermag. Die Präparate des Handels bestehen aus der einen Form. Es sind feste Massen, aus verfilzten Nadelchen zusammengesetzt. Diese Modification pflegt man als die asbestartige zu bezeichnen. Ausser ihr existirt noch eine zweite Modification, welche man erhält, wenn frisch, möglichst unter Ausschluss von Feuchtigkeit, destillirtes flüssiges Trioxyd in Eiswasser abgekühlt wird. Aus der Flüssigkeit scheiden sich grosse, prismatische, glänzende und durchsichtige Krystalle aus. Durch das von dem Verf. beigebrachte neue Thatsachenmaterial lassen sich die Gründe des merkwürdigen Verhaltens des Schwefelsäureanhydrids völlig erklären. Im flüssigen Trioxyd liegt offenbar ein Gleichgewicht zwischen einfachen und polymeren Molekeln vor. Der Gleichgewichtszustand ist abhängig von der Temperatur. Durch Abkühlen wird er zu Gunsten der polymeren, durch Erwärmen zu Gunsten der einfachen Molekeln verschoben. Durch Zusatz kleiner Schwefelsäuremengen erlangt die Umwandlungsgeschwindigkeit beträchtliche Werthe, auch bei niederen Temperaturen wird das Gleichgewicht ziemlich schnell erreicht. Man kann das flüssige Schwefeltrioxyd auch auffassen als eine Lösung der polymeren in der einfachen Form, und man wird einsehen, dass unter Umständen die Concentration des ersteren grösser wird, als es seiner Löslichkeit entspricht. Dann krystallisirt der polymere Stoff aus, und wenn die Concentration der gesättigten Lösung kleiner ist, als die Concentration der unterkühlten im Gleichgewichte befindlichen sein würde, so geht nach und nach die gesammte Flüssigkeit in die feste, polymere Form über. Verf. nimmt an, dass die polymere feste Form des Schwefeltrioxyds identisch ist mit der asbestartigen Modification, denn es wird die Polymerisation in der Flüssigkeit und die Bildung der genannten Modification durch den gleichen Katalysator, Spuren von Schwefelsäure, in gleicher Weise beschleunigt. Die durchsichtige, prismatische, niedrig schmelzende Form scheint festes, nicht polymerisirtes Trioxyd zu sein. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 316, 1.) d

### Ueber die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid.

Von Alfred Stock.

In ähnlicher Weise, wie Ammoniak und Phosphorwasserstoff mit den Halogenverbindungen der Metalloide Doppelverbindungen bilden, reagirt auch der Arsenwasserstoff. Die so entstehenden Verbindungen übertreffen diejenigen des Phosphorwasserstoffs noch erheblich an Zersetzlichkeit. Als erster dieser neuen Körper wird die Verbindung  $\text{BBr}_3, \text{AsH}_3$  beschrieben. Bei gewöhnlicher Temperatur, desgleichen bei 0° reagiren Arsenwasserstoff und Borbromid nicht mit einander. Die Vereinigung der beiden Körper gelingt nur, wenn man bei genügend niedriger Temperatur (—80 bis —100° mittels eines durch flüssige Luft gekühlten Alkoholbades) mit verflüssigtem Arsenwasserstoff arbeitet. Verf. beschreibt einen von ihm hierfür besonders construirten Apparat. Man erhält die Verbindung  $\text{BBr}_3, \text{AsH}_3$  als einen weissen amorphen Körper, der sich, ohne zu schmelzen, zersetzt. Die Verbindung ist äusserst leicht oxydirbar. Sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, beginnt eine heftige, von starker Erwärmung begleitete Reaction, meist erfolgt an der Luft Entzündung; dieselbe tritt immer ein, sobald man die Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt, und zwar auch noch bei einer Temperatur von —30°. An der Luft verbrennt die Substanz, sobald sie einmal Feuer gefangen hat, zu Borsäure, Arsentriloxyd und Brom-

wasserstoff; eine kleine Menge Arsen scheidet sich dabei elementar ab. Wenn man aber durch gemässigten Sauerstoffzutritt und Kühlung jede Erwärmung verhindert, so verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen (zum grössten Theile nach a):



Schon bei 0° findet ein langsamer Zerfall in die Componenten statt. Bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluss des Lichtes im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt, zersetzte sich die Substanz nach einigen Wochen quantitativ nach der Gleichung:  $\text{BBr}_3, \text{AsH}_3 = \text{BBr}_3 + \text{As} + 3 \text{H}$ ; durch Erwärmen wird die Zersetzung sehr beschleunigt. — Ammoniak substituirt den Arsenwasserstoff: Bei +10° entsteht, neben etwas abgeschiedenem Arsen, eine feste, weisse, an der Luft Ammoniak abdunstende Substanz von der Zusammensetzung  $2 \text{BBr}_3, 9 \text{NH}_3$ . (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 949.)  $\beta$

### Ueber die Zirkonerde im Euxenit von Brevig.

Von K. A. Hofmann und W. Prandtl.

Bei der Verarbeitung von 3 kg Euxenit von Brevig fanden die Verf., dass die aus diesem Material isolirte Zirkonerde eine neue Erde enthält, die durch überschüssige Ammoniumcarbonatlösung fällbar ist. Diese bisher unbekannt, dem Zirkonoxyd nahe stehende Substanz nennen die Verf. Euxenerde, ohne dass sie damit behaupten wollen, dass sie das Oxyd nur eines Elementes sei. Von den Cer- und Yttererden unterscheidet sich die Euxenerde quantitativ dadurch, dass sie aus schwach mineralaurer Lösung durch Oxalsäure nicht gefällt wird. Wie das Zirkonoxyd ist auch die neue Erde weiss, im Wasserstoffstrom nicht reducierbar und nach dem Glühen in Säuren kaum löslich. Zum Aufschliessen muss man mit Natriumbisulfat schmelzen und dann noch mit Schwefelsäure nahezu abrauchen. Die wässrigen Lösungen sind farblos und geben mit Ammoniak und mit Aetzkalken weisse, flockige, auch im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Das Chlorid giebt mit Zink und Salzsäure keine Färbung. Tannin fällt die schwach saure Lösung sofort unter Bildung hellbräunlich-gelber Flocken. Die neue Erde unterscheidet sich von dem Zirkonoxyd durch die Fällbarkeit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, durch das fast doppelt so hohe Aequivalentgewicht und durch die Curcuma-Reaction. Während Zirkonchlorid mit etwas Curcumatinctur und verdünnter Salzsäure bald eine intensiv goldroth-gelbe Lösung giebt, bleibt hier der Farbstoff am Boden liegen, die überstehende Flüssigkeit ist nach dem Absetzen farblos. Das Aequivalentgewicht der neuen Erde fanden die Verf. zu 44,4, woraus sich, auf vierwerthiges Element berechnet, das Atomgewicht 177,6 ergibt. — Weiter erwähnen die Verf. noch, dass neben der neuen farblosen Euxenerde noch kleine Mengen eines unbekanntes Stoffes vorkommen, der ein gelbes Chlorid giebt und durch Zink und Salzsäure unter grünlich-brauner Farbenerscheinung reducirt wird. Vom Uran unterscheidet er sich durch die braun-gelbe Fällung mit Ferrocyanalkium. Vielleicht steht dieser dem Tantal näher, doch besitzt er eine ausgesprochenere Basennatur. — Zum Schlusse theilen die Verf. noch die Analysen zweier Euxenite (von Arendal und Brevig) mit; von dem im Brevig-Euxenit als Zirkon gewogenen Bestandtheil (1,97 Proc.) ist etwa die Hälfte als Euxenerde anzusehen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1064.)  $\beta$

## 3. Organische Chemie.

### Ueber den Formyllessigester.

Von Wilhelm Wislicenus und Willi Bindemann.

Ameisensäureester und Essigester lassen sich durch Natrium unter Aether oder Benzol zu der Natriumverbindung des Formyllessigesters oder richtiger des „Oxymethylenessigesters“  $\text{CH(ONa):CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  condensiren. Aus Analogiegründen in Bezug auf den Formylphenyllessigester und Formylpropionsäureester darf man vermuthen, dass der Formyllessigester in mehreren Formen vorkommt, und es ist wahrscheinlich, dass er in gewissen Lösungsmitteln in der Aldolform,  $\text{CHO.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  existirt, so lange er sich nicht überhaupt weiter verändert. — Trotz vieler Versuche haben die Verf. nicht erreicht, den freien Ester selbst zu fassen oder wenigstens eine seiner Metallverbindungen in chemisch reinem Zustande darzustellen. Dies rührt von der ausserordentlich grossen Neigung des Esters zur Condensation her. Als Product derselben war bisher nur der Trimesinsäureester bekannt, welcher in verhältnissmässig geringer Menge entsteht. Die Hauptveränderung des Esters besteht in einer Condensation von nur zwei Molekeln:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , wobei sich „Formylglutaconsäureester“ bildet, welchen v. Pechmann aus der Cumalinsäure erhalten hat. Der Methylester bildet in reinem Zustande Krystalle vom Schmelzp. 66—67°. Seine alkoholische Lösung giebt eine blau-violette Eisenchloridreaction. Die Eisenchloridfärbung des Formyllessigesters ist roth. Der Natriumformyllessigester lässt sich mühsam und verlustreich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Die Kupferverbindung ist zu leicht löslich in Alkohol, Aether etc., um umkrystallisirt werden zu können. Das Phenylhydrazon des Formyllessigesters kann man aus der rohen Natrium-



Verbindung durch Einwirkung einer salzsauren Auflösung von Phenylhydrazin gewinnen; Schmelzp. 54—57°. Die Verf. haben ferner zwei *p*-Nitrobenzoyloxymethylenessigester erhalten: der eine entsteht, wenn *p*-Nitrobenzoylchlorid auf die in Aether suspendirte Natriumverbindung einwirkt (er schmilzt bei 87—88°), den anderen erhält man in wässerig-alkalischer Lösung. Er schmilzt bei 92—93°. Beide Isomere krystallisiren aus Petroläther ohne Aenderung ihres Schmelzpunktes, aber in völlig verschiedenen Krystallformen. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 316, 18.)  $\delta$

### Ueber das $\alpha$ -Acetylfurfuran des Holztheers und seine Synthese.

Von L. Bouveault.

Im Jahre 1897 hat Verf. gezeigt<sup>4)</sup>, dass die leichten Theile des Holztheers (Siedep. 150—180°) ein Keton enthalten, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_7H_6O_2$  entspricht. Dieses Keton nannte er  $\alpha$ -Acetylfurfuran und bestimmte seine Constitution durch seine synthetische Darstellung. Unlängst hat Sandelin<sup>5)</sup> dieselbe Synthese des Acetylfurfurans veröffentlicht, nennt aber diese Verbindung Furfurymethylketon. Während Verf. früher dieses Keton in Gestalt seines Oxims isolirte, benutzte er seither die Eigenschaft des Acetylfurfurans, sich in 30- bis 40-proc. Schwefelsäure zu lösen, um es aus dem Holztheer durch methodisches Waschen mit 30-, 40- und 60-proc. Schwefelsäure zu extrahiren. Der in der 30-proc. Schwefelsäure lösliche Theil wird mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium 24 Std. lang geschüttelt, wodurch das Methylcyclopentanon entfernt wird. Der unlösliche Theil wird mit Soda gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Hauptportion siedet zwischen 65 und 70° und krystallisirt schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim starken Abkühlen liefert sie reichliche Mengen von Acetylfurfuran. Letzteres bildet schöne, vollkommen weisse Krystalle, welche bei 28,5° schmelzen und beim Abkühlen wieder krystallisiren. Das Oxim bildet schöne farblose, regelmässige Prismen vom Schmp. 104°, dessen Acetylverbindung schmilzt bei 96°, die Benzoylverbindung bei 97—98°; das Semicarbazon bildet strohgelbe Nadeln vom Schmp. 148°. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1072.)  $\beta$

### Ueber einige Derivate des Traubenzuckers und der Galaktose.

Von Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr.

Die Verf. haben durch Behandlung von Traubenzucker mit 5 Mol.-Gew. Acetylbromid das der „Acetochlorglykose“ von Colley entsprechende Bromderivat, die Acetobromglykose,  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4Br$ , gewonnen. Dieselbe krystallisirt leicht, sie ist rechtsdrehend, schmilzt bei 88—89° und reducirt kochende Fehling'sche Lösung. Beim Schütteln einer Lösung von Acetobromglykose in Eisessig mit Silberacetat wird das Brom durch die Acetoxygruppe ( $O.C_2H_5O$ ) ersetzt unter Bildung der bei 131° schmelzenden Pentacetylglykose,  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_5$ . Durch Umsetzung der Acetobromglykose mit Phenolkalium und mit  $\beta$ -Naphtholkalium in absolutem Methylalkohol erhielten die Verf. neben Essigsäuremethylester das Phenolglykosid  $C_6H_7O(OH)_4.O.C_2H_5$  von Michael und das  $\beta$ -Naphtholglykosid  $C_6H_7O(OH)_4.O.C_{10}H_7$  von Hugh Ryan. Am bemerkenswerthesten ist aber die Leichtigkeit, mit welcher das Brom ausgetauscht wird gegen Methoxyl oder Aethoxyl, wobei  $\beta$ -Alkylglykoside oder deren Acetyl-derivate entstehen. Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetobromglykose in Chloroform wurde das Brom durch den Salpetersäurerest verdrängt, und es resultirte die prächtig krystallisirte „Acetonitrose“ (oder Acetonitroglykose)  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4O.NO_2$  (Schmp. 151°) von Colley. Die Verf. stellen die erwähnten, aus der Acetobromglykose erhaltenen Derivate des Traubenzuckers, welche also derselben stereochemischen „ $\beta$ “-Reihe angehören, übersichtlich zusammen. — Die in der Traubenzucker-Reihe erprobte Methode haben die Verf. mit gutem Erfolge auf die krystallisirte Pentacetyl-galaktose übertragen. Durch Behandlung derselben mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chloroform erhielten die Verf. die bisher nicht bekannte Acetonitrogalaktose, welche sie in Tetracetyl- $\beta$ -methylgalaktosid überführen konnten. Es wurden insgesamt folgende gut krystallisirende Derivate der Galaktose erhalten, welche derselben stereochemischen ( $\beta$ -)Reihe angehören:

- (+) Pentacetylgalaktose, Schmp. 142°,  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_5(O.C_2H_5O)$
- (+) Acetonitrogalaktose, Schmp. 93—94°,  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.O.NO_2$
- (-) Tetracetyl- $\beta$ -methylgalaktosid, Schmp. 93—94°,  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.OCH_3$
- (+)  $\beta$ -Methylgalaktosid, Schmp. 175°,  $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3$ .

Die genannten Verbindungen werden näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 957.)  $\beta$

### Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

Von C. Haeussermann und Aug. Müller.

Nachdem frühere Untersuchungen ergeben hatten, dass Phenolkalium beim Erhitzen mit *o*- und *p*-Chlornitrobenzol unter Bildung von Nitrophenyläther reagirt, haben die Verf. auch einzelne höhere Phenolate auf ihr Verhalten gegen die genannten Agentien zu prüfen unternommen. Hierbei hat sich zunächst gezeigt, dass die Kresole, wie zu erwarten war, Nitromethylphenyläther liefern, während die Naphthole — ihrer

mehr alkoholischen Natur entsprechend — auf die Chlornitrobenzole nur reducirend wirken und das Halogen nicht abzuspalten vermögen. Von den verschiedenen Verbindungen, welche die Verf. durch Kuppelung von Phenolaten mit Halogennitrokörpern gewonnen haben, wird in vorliegender Mittheilung nur der aus *p*-Oxyphenyläther und *p*-Chlornitrobenzol erhaltliche Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther beschrieben, aus dem man durch Reduction den Hydrochinon-*p*-aminodiphenyläther und weiter durch Entamidirung den Hydrochinondiphenyläther leicht erhalten kann. Letzterer krystallisirt aus Petrolbenzin in weissen Nadelchen vom Schmp. 74—75°. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1069.)  $\beta$

### Wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure?

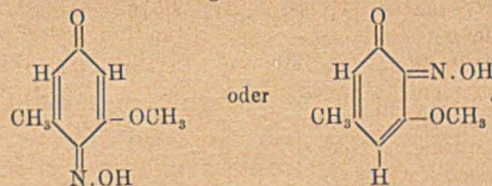
Von Joh. Pinnow.

Wer die Fälle, in welchen die Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure in beachtenswerther Menge oder ausschliesslich zu chlorhaltigen Basen führt, zusammenstellt, findet, dass immer der Nitrogruppe eine tertiäre Amidogruppe  $[N(CH_3)_2, N(CH_3)(COCH_3)]$ , ein Alkoxy ( $OCH_3$ ) oder ein Alkyl benachbart ist. Es ist bekannt, dass verdünnte Schwefelsäure Zink in Glasgefässen nicht oder doch schwierig, in Platingefässen leicht löst. In der Combination: Zink, verdünnte Säure, Platin wird der vom Zink zur Verfügung gestellte Wasserstoff am Platin sich entwickeln können, ohne dass die für Zink nöthige Ueberspannung erreicht wird. Jedenfalls ist die Wasserstoffentwicklung erleichtert. Gelingt das Gleiche für die Wasserstoffentwicklung aus Zinn und Salzsäure, so kann die Reduction der Nitrokörper befördert, bei niedriger Temperatur ausgeführt und der eine Grund für das Auftreten chlorhaltiger Basen beseitigt werden. Die Stelle des Platins vertritt nach der Untersuchung des Verf. Graphit. Dieser Zusatz ermöglicht in der That das Arbeiten in grösserer Verdünnung und bei niedriger Temperatur. Man gewinnt durch jene den Vortheil, dass grössere Mengen der schwer löslichen Substanz in Lösung gehen und zur Reduction bereit gestellt werden, die Flüssigkeit sich leichter durchmischen und demgemäss kühlen lässt und endlich eine plötzliche, heftige Temperatursteigerung wegen der grösseren, gleichzeitig zu erwärmenden Wassermassen hintangehalten wird. Die Versuche wurden ausgeführt mit *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin und Nitromethylazimidotoluol. (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 352.)  $\delta$

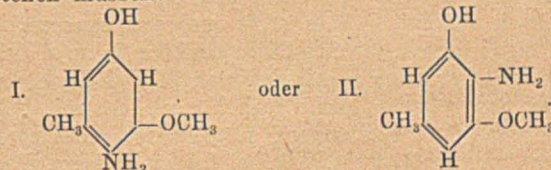
### Ueber die Constitution des Mononitrosoorcins.

Von Ferdinand Henrich.

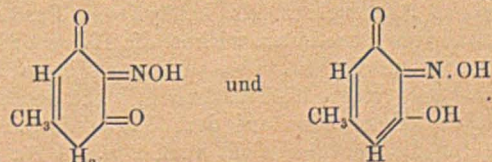
Das Mononitrosoorcins lässt sich beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Salzsäure in einen Methyläther überführen, bei welchem die Methoxygruppe nicht am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff sitzt. Dem Methyläther müsste eine der folgenden Formeln zukommen:



Durch Reduction hätten aus diesen Nitrosoverbindungen folgende Amine entstehen müssen:



Wie der Versuch gezeigt hat, konnte das Amin nicht zum Chinon oxydirt werden, war aber der ortho-Condensation fähig unter Erhaltung der Methoxygruppe. Dieses Verhalten entspricht der Formel II. Aus weiteren Versuchen des Verf. folgt für das Amin, dass sich Hydroxyl- und Amidogruppe in ortho-Stellung befinden, und dieselbe Stellung von Stickstoff und Sauerstoff muss danach auch im Mononitrosoorcins angenommen werden. Deshalb ertheilt Verf. den von ihm untersuchten beiden Modificationen des Mononitrosoorcins bis auf Weiteres folgende Formeln:



(Monatsh. Chem. 1901. 22, 232.)  $\delta$

### Ueber Abkömmlinge der Anthranilsäure.

Von Hans Mehner.

Anthranilsäuremethylester condensirt sich mit Formaldehyd und Acetaldehyd ohne Gegenwart von Säuren derart, dass 1 Mol. Aldehyd sich mit 2 Mol. Ester condensirt unter Bildung eines Methyl- bezw. Aethylidendiaminoderivates. Beide sind dadurch ausgezeichnet, dass ihre Imidwasserstoffatome durch Säurereste nicht vertretbar sind. Das

<sup>4)</sup> Compt. rend. 1897. 125, 1184.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 83.

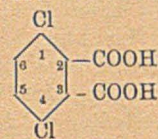


Methylendiaminderivat lagert sich mit Säuren zu einem Diaminodiphenylmethanderivat um. Das Aethylidendiaminderivat hingegen erleidet mit Säuren Spaltung, aber keine Umlagerung. — In saurer Lösung bildet Acetaldehyd primär Aldol, welches sich mit 2 Mol. Ester zu einer dimolecularen Schiff'schen Base condensirt. Anthranilsäuremethylester verbindet sich nach dem Diazotiren mit primären Aminen zu Diazoaminverbindungen, welche durch ziemliche Beständigkeit und gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Anthranilsäuremethylester kuppelt in wässrig-essigsaurer Lösung nicht mit Diazoverbindungen. Anthranilsäure setzt sich mit Diazosalzen leicht zu Diazoaminverbindungen um, welche äusserst zersetzlicher Natur sind, und deren Beständigkeit durch negativirende Substituenten in dem diazotirten Amin erhöht, durch Alkylgruppen erniedrigt wird. Anthranilsäure lässt sich nach dem Behandeln mit salpetriger Säure in wässrig-essigsaurer Lösung mit primären Aminen nicht zu Diazoaminverbindungen vereinigen, die Kuppelung gelingt aber in Pyridinlösung. Diazo-*o*-toluolchlorid und Diazo-*m*-xylochlorid kuppeln nicht mit Anthranilsäure. Der Diazoaminobenzol-*o*-carbonsäureester sowie seine Homologen und Substitutionsproducte bilden beim Kochen mit verdünntem Weingeist unter Austritt von Methylalkohol Derivate des Phen- $\beta$ -triazons. Alkoholische Alkalien spalten die Triazone in der Wärme auf unter Bildung der Alkalisalze der entsprechenden Diazoaminobenzol-*o*-carbonsäuren. Letztere erhält man auch durch Verseifen ihrer Ester mit alkoholischem Alkali. (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 241.)  $\delta$

#### Ueber die Dichlorphthalsäure von Le Royer.

Von Emile Severin.

Die vom Verf. untersuchte und früher nach der Beschreibung Le Royer's selbst als *o*-Dichlorphthalsäure-2,3,4 beschriebene Säure<sup>6)</sup> hat sich jetzt definitiv als *para*-Säure ergeben, und Verf. giebt der Dichlorphthalsäure die Formel: (Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Sér. 25, 499.)  $\gamma$



#### Die Ueberführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen.

(Ein Beitrag zur Kenntniss katalytischer Processe.)

Von Zd. H. Skraup.

Wenn aus Hydrochlor-, -brom- oder -jodcinchonin durch Behandlung mit starker Kalilauge oder mit Silbernitrat Halogenwasserstoff wieder abgespalten wird, so sind diese Reactionen um so leichter durchzuführen, je grösser das Atomgewicht des austretenden Halogens ist, und allgemein mit Silbernitrat leichter als mit Kalilauge. Dieser Austritt von Halogen erfolgt zum grössten Theile nach dem schematischen Ausdruck:  $C_{19}H_{23}N_2OHal. = Hal. H + C_{19}H_{22}N_2O$ , d. h. es werden Basen von der Zusammensetzung des ursprünglichen Cinchonins zurückgebildet. Zum geringeren Theile ist die Reaction aber tiefer greifend. Wie vorläufig für Hydrobrom- und Hydrojodcinchonin festgestellt werden konnte, tritt nebenher eine der so räthselhaften „Nichtspaltung“ aus Hydrojodcinchonin analoge Reaction ein, und so ist das von Jungfleisch und Léger sowie von v. Cordier beschriebene  $\delta$ -Cinchonin aus Hydrobromcinchonin kein Isomeres des Cinchonins, sondern um ein Kohlenstoffatom ärmer als dieses, und dieses  $\delta$ -Cinchonin entsteht untergeordnet auch aus Hydrojodcinchonin. Die Bildung von dem Cinchonin isomeren Basen ist sicher die weit überwiegende Hauptreaction. Diese ist aber doch auch ziemlich complicirt, indem stets mehrere isomere, halogenfreie Basen neben einander entstehen. Diese zerfallen in zwei Hauptgruppen: die eine ist in Aether oder in Alkohol von 50 Vol.-Proc. praktisch fast unlöslich, die andere sehr leicht löslich, so dass mit beiden Mitteln eine leidliche quantitative Trennung möglich ist. Die zweite Gruppe, die in Aether und in 50-proc. Alkohol leicht löslichen Basen, enthält verschiedentliche Bestandtheile, als überwiegenden  $\alpha$ -Isocinchonin, dessen Jodhydrat  $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$  bekanntlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so dass dessen quantitative Bestimmung unschwer ausgeführt werden kann. Die erste Gruppe, die in Aether oder verdünntem Alkohol schwer löslich ist, umfasst sicher zweierlei Basen: die eine, die aus allen drei Halogenverbindungen überwiegend entsteht, ist das Allocinchonin. — Man ist bei den Wiederabspaltungen des Halogenwasserstoffs unter allen Umständen genöthigt, Umlagerungen zuzugeben. Diese sind nun im Allgemeinen als katalytische Processe anzusehen. In den bisher studirten Reactionen wirken die Halogene abgestuft nach ihren chemischen Eigenschaften, also auch nach ihren Energieverhältnissen; dass diese also einen Einfluss haben, steht ausser Zweifel. Ob man einen solchen direct oder auf dem Umwege von Katalysatoren annehmen will, für die Beweise nicht vorliegen, ist für die Sache von keiner wesentlichen Bedeutung. (Monatsh. Chem. 1901. 22, 253.)  $\delta$

Ueber Eupitton und Pittakall. Von C. Liebermann. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1026.)

Ueber Eupittonderivate. Von C. Liebermann und F. Wiedemann. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1031.)

Ueber die Einwirkung von Halogen und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen. Von G. Wenzel. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1043.)

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1900. 24, 268.

Einwirkung von 2,3-Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon auf *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, sowie einige neue Derivate des  $\alpha,\beta$ -Naphthophenazins. Von S. Lindenbaum. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1050.)

Die Chloraminoderivate des symmetrischen Diphenylharnstoffs und deren Umwandlungen. Von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1073.)

Die Bromirung des symmetrischen Diphenylharnstoffs. Von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1078.)

Ueber Perbromide von Chinaalkaloiden. Von A. Christensen. Hierüber ist bereits früher im „Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>7)</sup>. (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 313.)

Ueber symmetrische  $\alpha$ -Diketone der aliphatischen Reihe. Von G. Ponzio. (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 364.)

Einwirkung von Aethylidenchlorid und Methylchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Von F. Bodroux. (Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Sér. 25, 491.)

Zur Kenntniss der Aldehyde. Von Alexander Eibner. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 316, 89.)

Die Gruppe des Chinoxalins. Von C. Manuelli und M. Galloni. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 1. Vol., 18.)

Ueber einige nitroaromatische Derivate. Von A. Angeli und J. Angelico. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 1. Vol., 27.)

## 4. Analytische Chemie.

### Die Eintheilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indicatoren.

Von Julius Wagner.

Vor etwa zwei Jahren hat F. Glaser über die Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie einen Vortrag gehalten<sup>8)</sup>, in welchem er eine Eintheilung dieser Indicatoren gegeben hat. Diese liegt nunmehr ausführlich behandelt in Buchform vor<sup>9)</sup>. Bei dieser Eintheilung ist aber lediglich die Empfindlichkeit berücksichtigt, in keiner Weise der chemische Charakter. Als erster Eintheilungsgrund der Indicatoren scheint dem Verf. jedoch die Art der Ionenbildung verwendet werden zu müssen, dem sich innerhalb der einzelnen Gruppen die Empfindlichkeit, so weit sie auf der Quantität der Ionenbildung beruht, erst als zweiter Eintheilungsgrund anschliesst. Die Qualität der Ionenspaltung gestattet auch wieder zwei Eintheilungen. Verf. unterscheidet die Indicatoren in folgender Weise: A. Indicatoren mit einwerthigem charakteristischen Ion: 1. mit einwerthigem charakteristischen Anion, 2. mit einwerthigem charakteristischen Kation. B. Indicatoren mit mehrwerthigem Ion: 1. mit positivem und negativem Ion (amphotere Elektrolyte), 2. mit ein- und zweiwerthigem Anion oder Kation. — Nachdem Verf. die einzelnen Indicatoren in die Gruppen seiner Eintheilung eingeordnet hat, erörtert er zum Schluss noch die Frage, in welchen Gruppen neue Indicatoren noch erwünscht wären, und welche Eigenschaften sie haben müssten. So könnten in der zweiten Gruppe A 2 die Indicatoren durch gewisse Indicatoren der Gruppe B 1 vermehrt werden, so weit bei ihnen vorzugsweise das basische Ion in Frage kommt. In dieser Gruppe ist noch ein Indicator erwünscht, der möglichst schwach basisch die Titration eines Carbonates mit starker Säure ermöglicht, während der Umschlag schärfer ist, wie beim Dimethylamidobenzol. Für Indicatoren aus Gruppe B 1 kann eine Verbesserung des Methylorange erstrebt werden, damit die Empfindlichkeit dieses Indicators gegen Kohlensäure wegfällt. Ein Bedürfniss für neue Indicatoren liegt sicher vor bei Gruppe B 2. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 27, 138.)  $\delta$

### Nachweis des Selen in Schwefelsäure.

Von Ad. Jouve.

Bei der Untersuchung über die Zusammensetzung verschiedener Kohlenwasserstoffgase liess Verf. rohes Acetylen auf Schwefelsäure wirken. Dabei beobachtete er fast beständig die Bildung einer mehr oder weniger intensiven Rothfärbung. Diese Färbung ist noch deutlich wahrnehmbar bei  $\frac{1}{100000}$  Selen. Die Reduction der Selenverbindungen rührt nicht von sulfonirten Verbindungen her, denn wenn man reines Acetylen von Schwefelsäure absorbiren lässt, so entsteht keine Selenreaction. Die reducirende Wirkung hängt zum Theil ab von den Verunreinigungen des rohen Acetyलगases, welches u. A. Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Siliciumwasserstoff enthält, die alle bedeutend reducirend wirken und ebenfalls die Farbreaction geben. Reines Acetylen nimmt jedoch auch theil an der Fällung des Selen, wie Verf. bewiesen hat. Die Empfindlichkeit der Reaction nimmt in Hinsicht auf das rasche Eintreten der Färbung zu, wenn das Acetyलगas Salzsäuredämpfe enthält. (Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Sér. 25, 489.)  $\gamma$

### Anwendbarkeit einer quantitativen Bestimmungsmethode der Nitrogruppe auf volumetrischem Wege.

Von Paul Altmann.

Verf. hat die Methode der Nitrobestimmung von Limpricht auf volumetrischem Wege an einigen Nitrokörpern auf ihre Anwendbarkeit

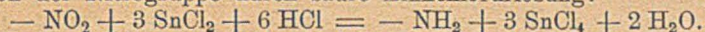
<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 119.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 14.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1898. 22, 748.



geprüft. Die Methode beruht auf der leichten und vollständigen Reduktion der Nitrogruppe durch saure Zinnchlorürlösung:



Das zweite Princip dieser Methode zur quantitativen Bestimmung von NO<sub>2</sub> beruht auf der vollständigen Oxydation des nicht zur Umwandlung verbrauchten Zinnchlorürs durch Jodlösung, und zwar nach folgender Gleichung: 2 SnCl<sub>2</sub> + 2 J<sub>2</sub> = SnCl<sub>4</sub> + SnJ<sub>4</sub>. Nicht alle Substanzen lassen sich mit Jodlösung titrieren, so besonders Nitroderivate der Phenole und des Naphthalins nicht, da sich die Flüssigkeit von hellroth bis tief braun-roth verdunkelt und somit eine Endreaction nicht erkennen lässt. Daher versuchte Verf., mit Chamäleonlösung zu titren. Aus allen Versuchen des Verf. geht hervor, dass die Limpricht'sche Methode nicht auf alle Nitroverbindungen anwendbar ist, so namentlich nicht auf Pikrinsäure, Nitronaphthalin und solche Verbindungen, in denen sich ausser der NO<sub>2</sub>-Gruppe noch andere, leicht reducirebare Elemente oder Atomgruppen befinden. (Journ. prakt. Chem. 1901. 63, 370.)

**Ueber eine neue Zuckerreaction.**

Von T. Sollmann.

Verf. bedient sich eines Reagens, nach dem Princip der Fehling'schen Lösung dargestellt, indem man zu einer Mischung von je 50 ccm einer 10-proc. Sodalösung und einer 5-proc. Seignettesalzlösung 10 ccm einer 1-proc. Lösung von Kobaltnitrat, bezw. Nickelsulfat setzt. Das so bereitete Nickelreagens hat eine apfelgrüne Farbe. Wird es zum Sieden erhitzt und eine Dextroselösung zugefügt, so nimmt es eine gelbliche Farbe an, welche mit grösseren Mengen von Zucker bis zu einem intensiven Canariengelb geht. Die Lösung bleibt dabei ganz klar. Das Kobaltreagens ist zuerst fast farblos, wird aber innerhalb einer halben Stunde schön blau-grün. Erhitzt man zum Kochen, so färbt es sich himmelblau, beim Abkühlen wird es wieder grün; nach einigen Minuten bildet sich darin ein Niederschlag, und die Lösung büst dann etwas an Empfindlichkeit ein. Wird zu dem Kochenden eine Dextroselösung gesetzt, so ändert sich die Farbe sofort und geht durch Smaragdgrün und Gelbgrün in Röthlichbraun über. Spuren von Zucker geben nur Blaugrün; mit starken Lösungen kann es zu der braunen Farbe einer Jodlösung kommen. Diese Farben verändern sich nicht oder nur wenig beim Abkühlen und erhalten sich Tage lang. Die Reaction tritt nur beim Kochen ein; werden das Reagens und die Zuckerlösung kalt gemischt, so färben sie sich selbst nach 24 Std. nicht; wird aber das Gemisch dann erhitzt, so tritt die typische Reaction sofort ein. Diese Reaction ist 1 1/2—2 Mal so empfindlich, wie jene mit Kupfer. Verf. erhielt die Zuckerreaction mit Kobalt und Nickel mit Dextrose, Invertzucker, Lactose, Galaktose und den Zuckern, welche sich durch Kochen von Gummiarten mit Säuren bilden, ferner mit Aldehyden und den verschiedenen Gummiarten; die letzteren gaben meistens mit Fehling'scher Lösung entweder gar keine Reaction oder nur eine grüne Farbe ohne Niederschlag. Negative Resultate ergaben im Allgemeinen: andere Kohlenhydrate (Saccharose, Mannit, Glykogen, Dextrin, Stärke), aliphatische Körper (Aceton, Alkohole, Säuren, Fette), aromatische Körper, die Xanthin-Gruppe, Kreatinin, Harnstoff, Alkaloide, Glykoside, Amidosauren, anorganische reducirende und oxydierende Mittel. Diese Reactionen decken sich demnach beinahe mit der Fehling'schen, sind aber empfindlicher als diese. Mit Eiweisskörpern geben diese Reactionen Farbenveränderungen, welche, wenn typisch, von denen mit Zucker sehr verschieden erscheinen; unter Umständen können sie denselben sehr ähnlich werden, so dass

man vielleicht auch diese Proteidreactionen als Reductions Vorgänge ansehen muss, wie es für die Biuretreaction vermuthet wird. (Centralbl. Physiol. 1901. 15, 35.)

**Werthbestimmung der medicinischen, alkaloidhaltigen Drogen.**

Von H. M. Gordin.

Die vom Verf.<sup>10)</sup> empfohlene Methode giebt mit fast allen Alkaloiden gute Resultate, wie durch eine Reihe von Beispielen gezeigt wird. Sie wurde mit Erfolg angewandt bei Morphin, Atropin, Cocaïn, Strychnin, Hydrastin, Coffein, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Emetin. Eine Ausnahme machen nur solche Alkaloide, welche wie Coniin nicht total aus ihrer Lösung durch neutrale Fällungsmittel gefällt werden, oder welche wie Colchicin nur in Gegenwart von sehr viel überschüssiger Säure gefällt werden. (Arch. Pharm. 1901. 239, 214.)

Beiträge zum Nachweise von Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten. Von H. Proelss. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 325.)

Zur einheitlichen Werthbestimmung chemischer Desinfectionsmittel. Von Th. Paul. (Apoth.-Ztg. 1901. 16, 332.)

Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Schierling (Conium maculatum). Von H. M. Gordin. (Arch. Pharm. 1901. 239, 229.)

Zum Nachweis von Indican im jodhaltigen Harn. Von W. Kollo. (Pharm. Central-H. 1901. 42, 295.)

**5. Nahrungsmittel-Chemie.**

**Chemisch-bakteriologische Untersuchung der Butter in der Stadt Dorpat.**

Von B. A. Lorenz.

Die umfangreiche Arbeit weist nachstehende Schlussfolgerung auf. Die Bezeichnung der Butter lautet:

	Geschmolzene Butter	Schmand-Butter	Tisch-Butter	Koch-Butter
Spec. Gewicht . . . . .	0,8653	0,8868	0,8563	0,8653
Schmelzpunkt . . . . .	25,7	34,1	33,4	32,7
Wasser . . . . .	0,16	14,82	12,78	11,03
Asche . . . . .	0,027	0,44	0,89	2,96
Kochsalz . . . . .	—	0,31	0,60	2,685
Fett . . . . .	99,76	83,41	84,67	83,84
Eiweiss . . . . .	—	0,599	0,805	1,021
Nuclein und Casein . . . . .	—	0,610	0,810	1,037
Stickstofffreie Substanz . . . . .	—	0,733	0,857	1,148
Köttstorfer'sche Zahl . . . . .	223,3	226,0	227,6	223,6
Reichert-Meissl'sche Zahl . . . . .	27,63	27,5	28,0	26,8
v. Hübl'sche Zahl . . . . .	35,5	34,4	34,2	35,5
Säurezahl . . . . .	5,98	2,6	4,2	9,0
Säuregrad . . . . .	10,63	4,6	7,5	15,8

Als zweite Sorte Schmelzbutter wird Margarin verkauft. Gefältscht waren 1,1 Proc., verdächtig 11,6 Proc., und die Norm des Wassergehaltes überschritten 14,28 Proc. der untersuchten Proben. Mehr als 10 Säuregrade wurden bei 38,38 Proc. gefunden, und diese waren zum Gebrauch daher unzulässig, dagegen überschritten 61,63 Proc. die Norm (6<sup>o</sup>). Tuberkelbacillen wurden nicht gefunden, aber in 7,7 Proc. der untersuchten Proben wurden Pseudotuberkeln festgestellt. Im Mittel wurden in 1 g Butter 9 212 870 Mikroben gezählt, was weniger ist als in der Butter an anderen Orten. Die niedrigste Reichert-Meissl'sche Zahl wurde in der October- und November-Butter gefunden. Conservirende Stoffe wurden nicht angetroffen, und als Farbe dienten Orlean und Curcuma. (Diss. Dorpat 1901.)

**Die Weine der Herzegovina.**

Von C. Neufeld.

Weinbaubezirk	Zahl der untersuchten Proben	Spec. Gewicht bei 15 <sup>o</sup>	Alkohol	Extract	Asche	Freie Säure	Flüchtige Säure	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Zucker	Gerbstoff	Phosphorsäure	Glycerin	Alkohol: Glycerin = 100: x
I. Rothweine.														
Konjica . . . . .	9	(Max. 0,9988 Min. 0,9935)	8,70 6,02	2,56 1,86	0,202 0,157	0,90 0,57	0,34 0,12	0,364 0,188	0,038 0	0,139 0,028	0,174	0,024 0,008	0,679 0,542	9,95 7,36
Mostar . . . . .	22	(Max. 0,9999 Min. 0,9938)	10,36 7,39	3,60 2,38	0,427 0,200	0,87 0,59	0,31 0,10	0,282 0,053	0,098 0	0,221 0,035	0,322 0,116	0,060 0,028	1,05 0,48	10,95 6,10
Trebinje . . . . .	8	(Max. 0,9983 Min. 0,9959)	8,77 7,66	2,79 2,23	0,294 0,222	0,78 0,53	0,17 0,10	0,304 0,225	0,035 0	0,129 0,096	0,189 0,114	0,018 0,009	0,816 0,640	10,55 7,88
Ljubuški . . . . .	4	(Max. 0,9980 Min. 0,9970)	10,61 9,40	2,89 2,48	0,308 0,234	0,67 0,61	0,24 0,11	0,300 0,161	0	0,177 0,076	0,242	0,033 0,014	0,770 0,599	9,37 8,03
II. Schillerweine.														
Trebinje . . . . .	8	(Max. 0,9991 Min. 0,9932)	8,91 7,12	3,18 1,71	0,280 0,174	0,82 0,63	0,24 0,10	0,285 0,143	0,101 0	0,155 0,040	0,037	0,045 0,015	0,732 0,486	9,16 6,23
III. Weissweine.														
Konjica . . . . .	4	(Max. 0,9975 Min. 0,9939)	6,04 5,26	1,59 1,16	0,176 0,144	0,79 0,67	0,34 0,13	0,296 0,041	0,011 0	—	—	0,011 0,005	0,362 0,351	6,89 5,93
Mostar . . . . .	26	(Max. 0,9990 Min. 0,9919)	11,65 8,21	3,88 1,97	0,370 0,170	0,90 0,53	0,26 0,10	0,262 0,045	0,115 0	0,590 Spur	0,060 0,017	0,060 0,023	0,969 0,380	9,63 4,20
Trebinje . . . . .	2	(Max. 0,9925 Min. 0,9924)	9,70 9,63	2,10 2,09	0,180 0,178	0,57 0,56	0,11 0,09	0,251 0,244	0,019 0	0,081 0,052	—	0,011 0,011	0,959 0,917	9,94 9,46
Ljubuški . . . . .	3	(Max. 0,9979 Min. 0,9931)	9,63 7,26	2,53 2,25	0,228 0,210	0,68 0,54	0,17 0,06	0,296 0,188	0,019 0	0,195 0,151	0,207 0,140	0,028 0,016	0,933 0,776	10,16 9,62
IV. Süsseweine.														
Muscat Lunel . . . . .	1	1,0098	11,80	7,37	0,320	0,69	0,17	0,165	0,045	3,75	—	0,047	1,162	9,85
Malaga . . . . .	1	1,0498	10,59	17,35	0,472	0,81	0,13	0,203	0	11,70	—	0,108	1,292	12,20

<sup>10)</sup> Arch. Pharm. 1900. 238, 335.



Nach den Mittheilungen des Verf. stammten die meisten der untersuchten Proben Weine aus den Jahrgängen 1898 und 1899. Auffallend an den Untersuchungsergebnissen ist die hohe flüchtige Säure, welche in verschiedenen Fällen 0,2—0,25 g pro 100 ccm betrug, ohne dass die Weine als stichig bezeichnet werden konnten (die Proben mit höherem Gehalt an flüchtiger Säure zeigten jedoch einen Essigstich). Die bei einigen Weinen beobachteten ganz abnorm niedrigen Alkohol-Glycerin-Quotienten führt Verf. zum Theil auf einen Essigstich, theils darauf zurück, dass bei einigen schlecht absetzenden alkohol-ätherischen Glycerinlösungen Verluste beim Filtriren entstanden sein können. Die schwersten und feurigsten Weine liefert der Bezirk Mostar, etwas leichter sind die Weine des Bezirks Trebinje. Einfache, mehr oder weniger herbe Landweine liefern die Bezirke Ljubuski und Konjica, während die untersuchten Weissweine des letzteren Bezirks in Folge hochgradigen Essigstichs mit einer Ausnahme ganz abnorme Zusammensetzung zeigen. Auch die Schillerweine sind meist leichtere Weine. Was die Süssweine anbetrifft, so wird der feurige Muscat-Lunel nach dem Tokayer-Verfahren hergestellt und besitzt auch dessen Charakter, während man den als Malaga bezeichneten Süsswein unter Zusatz von Arrope bereitet. Der Phosphorsäuregehalt der verschiedenen Weine richtet sich ganz nach dem Weinbaugebiet. So zeigt dieselbe Traubensorte im Bezirke Mostar, dessen Boden verhältnissmässig reich an Phosphorsäure ist, einen bedeutend höheren Phosphorsäuregehalt als im Bezirke Trebinje. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel 1901. 4, 295.*) *st*

### Neue Genussmittelfälschungen.

1. Unter der Bezeichnung „Sucre de Lyon“ oder als „sucre sucraminé“ ist ein Versüssungsmittel französischen Ursprungs im schweizerischen Verkehr, das aus Zuckerkübeln besteht, welche Saccharin-Ammonium enthalten. Trotzdem es sich also nur um eine neue Form des Saccharinvertriebes handelt, wird durch beigegebene chemische und ärztliche Zeugnisse versucht, den Anschein zu erwecken, dass ein neuer Süsstoff vorliege, der „contrairement à la saccharine n'a pas d'influence fâcheuse sur la digestion“. — 2. Von Mailand aus wurde eine grössere Partie künstlicher Pfefferkörner, weisse und schwarze, in die italienische Schweiz eingeführt und dort beschlagnahmt. Die weissen Körner sind ganz glatt, rund bis oval und ungefähr gleich gross, auch gleich schwer wie echte weisse Pfefferkörner. Die schwarzen Körner sind von regelmässig granulirter Oberfläche, rundlicher Form und ziemlich ebenso gross wie ausgebildete schwarze Pfefferkörner, dabei aber ca.  $\frac{1}{3}$  schwerer. Die Aschenmenge beträgt bei den weissen Körnern 2,6 Proc. (davon 1 Proc. in verdünnter Salzsäure unlöslich), bei den schwarzen Körnern 4,6 Proc., davon 2,4 Proc. Sand. Bei beiden Arten ist ein Kern und eine Umhüllung deutlich im Querschnitt zu unterscheiden. Der Kern besteht im Wesentlichen aus durch ein wasserlösliches Bindemittel zusammengehaltener Stärke in Körnern von Form und Grösse der Weizenstärke. Die Umhüllung ist gebildet aus in gleicher Weise zu fester Masse vereinigten Rückständen der Olivenölbereitung, welche Rückstände gemahlen als „Sansa“ im Handel vorkommen. Die schwarzen Körner sind ausserdem noch mit aufgeklebten Sandkörnchen bedeckt und dunkel überfärbt. Beide Sorten besitzen stark brennenden Geschmack, wahrscheinlich von beigemischem Paprika. (Nach einges. Separatabdruck aus Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1901, No. 16.) *c*

Zusammensetzung von holländischer Butter. Von John Clark. (*The Analyst 1901. 26, 113.*)

Der physikalische Zustand, in welchem das Fett im Rahm vorkommt. Von H. Droop Richmond und Sylvester Oliffe Richmond. (*The Analyst 1901. 26, 117.*)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Verfälschung von Camphorspiritus.

Von O. Schmatolla.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass Camphorspiritus verfälscht wird durch Verwendung von rohem, mit Camphoröl verunreinigtem Camphor und Zusatz geringer Mengen eines in Weingeist löslichen Oeles. Es kann die Probe des D. A.-B. IV dabei täuschen. Nach dem Verf. ist das Filtrat des mit Wasser bis zur starken bleibenden Ausscheidung von Camphor verdünnten verfälschten Camphorspiritus trübe, und die Trübung verschwindet auch nach Zusatz einiger Tropfen Spiritus nicht; ein vorschriftsmässiger Camphorspiritus giebt unter gleichen Bedingungen ein klares Filtrat oder eine Trübung, die durch Zusatz von 1 Tropfen Spiritus verschwindet. (*Apoth.-Ztg. 1901. 16, 349.*) *s*

### Ueber das Kalkglyceroarseniat.

Von Pagel.

Indem sich Verf. auf die Zusammensetzung der Lecithine stützte, welche man als organische Glycerophosphate ansieht, und von der schon alten Hypothese Scolosuboff's ausging, dass bei einer Behandlung mit Pearson'scher Flüssigkeit die Arsensäure den Platz der Phosphorsäure in dieser complexen organischen Molekel einnehmen würde, glaubte er, ein Glyceroarseniat direct in den Organismus einführen zu können.

Somit stellte Verf. nach der Methode von Prunier ein dem Glycero-phosphat analoges Kalkglyceroarseniat dar. Man erhitzt mehrere Tage lang ein Gemisch aus geeigneten Mengen Glycerin und Arsensäure. Die Masse färbt sich schliesslich braun. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt, dampft ab und behandelt mit 95-grad. Alkohol. Es entsteht ein sehr leichter Niederschlag von Glyceroarseniat, den man sammelt und mehrmals mit Alkohol, zum Schluss mit Aether auswäscht. Das Product ist ein krümeliges Pulver, unlöslich in Wasser und in Alkohol, es löst sich aber sehr leicht in Mineral- und organischen Säuren, besonders in schwachen Citronensäurelösungen. Das Arsen lässt sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht darin nachweisen. Verf. schreibt dem

Product folgende Formel zu: 
$$O = As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} Ca \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2O.$$
 Das neue

Arsenpräparat hat sich bei tuberkulös Erkrankten gut bewährt. (*Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 13, 449.*) *y*

### Ueber die Natal-Aloë.

Von A. Tschirch und J. Klaveness.

Die Natal-Aloë befindet sich nur in geringen Mengen im Handel und ist unter allen Aloësorten die am wenigsten untersuchte. Sie hat eine dunkel grau-braune, in's Grünliche spielende Farbe, im Splitter undurchscheinend, gehört also zum Hepatica-Typus. Das krystallinische Princip derselben, das Nataloin, ist mehrfach untersucht, jedoch weichen die Angaben über die Formel von einander ab. Die Verf. fanden die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}O_7$  bzw.  $C_{15}H_{15}(CH_3O)_6$ , da es, wie die Untersuchung nach Zeisel zeigte, eine Methoxylgruppe enthält. Es enthält ferner, wie die Acetylirung und Benzoylirung bewies, 5 Hydroxylgruppen. Das Harz der Natal-Aloë erwies sich als ein Paracumarsäureester des Natalresinotannols. Das daraus durch Verseifung erhaltene Natalresinotannol bildet nach dem Trocknen ein braunes Pulver; es giebt dieselben Reactionen und verhält sich den Lösungsmitteln gegenüber wie das Resinotannol der Barbados-Aloë. Die Zusammensetzung ist  $C_{22}H_{22}O_8$  bzw.  $C_{22}H_{18}(OH)_4O_4$ . (*Arch. Pharm. 1901. 239, 231.*) *s*

### Harz von Pinus silvestris.

Von A. Tschirch und B. Niederstadt.

Das aus Finland erhaltene Harz von Pinus silvestris besteht nach der Untersuchung der Verf. zu etwa 60 Proc. aus freien Harzsäuren, darunter zu etwa 1,5 Proc. die krystallinische Silveolsäure  $C_{14}H_{20}O_2$ , während die Hauptmenge aus den amorphen, unter sich homologen Säuren  $\alpha$ -Silvinolsäure  $C_{15}H_{26}O_2$  und  $\beta$ -Silvinolsäure  $C_{14}H_{24}O_2$  gebildet wird. Ferner enthält das Harz etwa 20—21 Proc. Silvoresen, welches nicht analysenrein zu erhalten war, 15 Proc. ätherisches Oel und geringe Mengen Bitterstoff, Bernsteinsäure und verunreinigende Substanzen. Das ätherische Oel bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, schwach lichtbrechende Flüssigkeit von 0,840 spec. Gewicht und angenehmem Geruch. (*Ach. Pharm. 1901. 239, 167.*) *s*

### Ueber die Basen der Mandragorawurzel.

Von H. Thoms und M. Wentzel.

Wie die Verf. schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt haben, ist das von Felix B. Ahrens aus der Mandragorawurzel isolirte Alkaloid, welches er Mandragorin nannte, kein einheitlicher Körper, sondern besteht zum grössten Theile aus Hyoscyamin,  $C_{17}H_{23}NO_3$ . Neben diesem haben die Verf. jetzt als zweite Base Skopolamin nachweisen können. Ueber eine dritte in der Mandragorawurzel vorkommende Base, welche der Piperidinreihe angehört, werden die Verf. demnächst berichten. (*D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1023.*) *\beta*

### Neuseeländischer Copal.

Von A. Tschirch und B. Niederstadt.

Die Verf. haben den neuseeländischen Kauri-Busch-Copal von *Damara australis* einer eingehenden Untersuchung unterzogen, als deren Hauptergebnisse folgende festzuhalten sind: Genannter Copal besteht aus freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph und nur ein kleiner Theil krystallinisch ist. Krystallinisch ist die Kaurinsäure  $C_{10}H_{16}O_2$ , amorph sind die der Kaurinsäure homologen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kaurolsäure  $C_{12}H_{20}O_2$ , ferner die Kaurinolsäure  $C_{17}H_{34}O_2$  und die Kauronolsäure  $C_{12}H_{24}O_2$ . Alle diese Säuren geben nur Säurezahlen, keine Verseifungszahlen. Ferner sind vorhanden ein resenartiger Körper, das Kaurioresen, dann ätherisches Oel, eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Melisse erinnerndem Geruch und 0,835 spec. Gewicht bei 15° und Spuren Bitterstoff. (*Arch. Pharm. 1901. 239, 161.*) *s*

Untersuchung von Pepsin und Succus Liquiritiae. Von J. Fromme. (*Apoth.-Ztg. 1901. 16, 342.*)

Beiträge zur Kenntniss des Zimmts. Von C. Hartwich. (*Arch. Pharm. 1901. 239, 181.*)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 278.



Werthbestimmung des Extractum Cinchonae fluidum. Von H. M. Gordin. (Arch. Pharm. 1901. 239, 231.)

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der natürlichen Vaseline. Von M. Hoehnel. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 391.)

Die Bestimmung der Glycyrrhizinsäure im Succus Liquiritiae. Von F. Zetzsche. (Pharm. Central-H. 1901. 42, 277.)

Beitrag zur Prüfung und Werthbestimmung homöopathischer Urtincturen. Von J. Katz. (Pharm. Central-H. 1901. 42, 283, 297.)

Ueber ätherisches Geraniumöl aus Cannes. Von Jeancard und Satie. (Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Sér. 25, 516.)

Oberflächenspannung und Viscosität einiger ätherischer Oele. Von Jeancard und Satie. (Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Sér. 25, 519.)

Ueber die Bestandtheile des Calmusöles. Von H. Thoms und R. Beckstroem. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>12)</sup> berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1021.)

Ueber eine unveränderliche Schwefellösung. Von E. Capmartin. (Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 13, 452.)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Ueber die Wirkung des Sauerstoffs auf die Gährung verschiedener Hefearten.

Von D. Iwanowski und S. Obrastzow.

Korff will in dieser Beziehung Unterschiede zwischen verschiedenen Rassen derselben Hefeart festgestellt haben. Es wäre anzunehmen, dass dann der Unterschied zwischen verschiedenen Arten noch deutlicher zu Tage treten müsste; doch konnte bei vergleichenden Versuchen mit Saccharomyces Pombe, S. ellipsoideus und S. cerevisiae ein solcher nicht beobachtet werden. Ebenso wenig wurde die von Korff behauptete Verstärkung der Gährungsenergie durch Sauerstoff bestätigt gefunden; die Abweichung dürfte sich durch die ungleiche Züchtung der Hefe für beide Versuchsreihen in Korff's Versuchen erklären. (Centralbl. Bakteriol. 1901. [II.] 7, 305.) *sp*

### Beitrag zum Studium über die Natur der Oxydasen.

Von J. Sarthou.

In einer früheren Arbeit hat Verf. einige Reactionen der Schinoxidase angegeben, welche bereits gestatten, auf die albuminoide Natur dieses Fermentes zu schliessen. Die chemische Zusammensetzung der Schinoxidase dürfte diese vielleicht unter die Nucleine einreihen lassen: sie enthält nämlich Phosphor und Schwefel, ausserdem ist sie in Wasser und schwachen Alkalien löslich, unlöslich in Alkohol, und sie leistet der Einwirkung von salzsaurem Pepsin Widerstand. Einige Eigenschaften der Schinoxidase stellen dieselbe einem Ferment nahe, welches Slowtzoff der Kartoffel und dem Kohl entzogen, und welches er durch Fällen mit Ammoniumsulfat gereinigt hat. Die Schinoxidase fällt auch durch dieses Reagens aus, aber in viel weniger vollkommener Weise. Die beiden, gleichfalls dialysirbaren Fermente widersetzen sich der peptischen Verdauung, was eine Identität chemischer Functionen zu zeigen scheint. Das Ferment aus der Kartoffel enthält aber keinen Phosphor und reagirt in schwach alkalischem Medium, während die Schinoxidase besonders in neutralem Medium reagirt. — Nach Allem bleiben die albuminoiden Theile der Fermentmolekeln, obgleich dieselben für jede Pflanzenart verschieden sind, nichts desto weniger sehr nahestehend. Jedoch hält es Verf. für unrichtig, Oxydasen, welche anderen Producten entzogen sind als dem Latex des Lackbaumes, Laccasen zu nennen, und er glaubt, dass alle bekannten oxydirenden Fermente, wenn sie ein und derselben Familie angehören, dennoch ebenso viele verschiedene Arten darstellen. Andererseits unterscheiden sich die Oxydasen auch durch die Medien, in welchen sie activ sind. Während die Oenoxidase ein schwach saures Medium wie den Wein verlangt, will die Oxydase der Kartoffel ein alkalisches Medium haben, und die Schinoxidase kann ihre Activität nur in neutralem Medium bewahren. (Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 13, 464.) *γ*

### Ueber den Einfluss von Formaldehyd in der Nahrung auf den Stoffwechsel von Kindern.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von F. W. Tunnicliffe und O. Rosenheim.

In Anbetracht des steigenden Interesses, das Formaldehyd, bezw. das käufliche 40-proc. Formalin, in letzter Zeit zur Conservirung von Nahrungsmitteln gefunden hat, schien es von Wichtigkeit, im Zusammenhange mit Studien über andere Conservirungsmittel, dessen Wirkung auf den menschlichen Organismus zu untersuchen. Zu diesem Zwecke stellten die Verf. relativ lang andauernde Stoffwechselversuche an Kindern an; der Zusatz von Formaldehyd zur Nahrung (sowohl zur Milch als zur Gesamtnahrung) geschah in Quantitäten, welche die zur Conservirung nöthigen weit überschritten. Es ergaben sich folgende Resultate: 1. Formaldehyd in Dosen von 1:5000 in der Milch oder 1:9000 in der Gesamtnahrung hat keinen nachweisbaren Einfluss auf den Stickstoff-, Phosphor- und Fettumsatz bei gesunden Kindern. Jedoch zeigen die erhaltenen Zahlen eine Tendenz,

die auf eine Verringerung der Phosphor- und Fettassimilation bei noch grösseren Dosen schliessen lassen. Diese Wirkung lässt sich auf eine Beeinflussung der pankreatischen Verdauung zurückführen. 2. Formaldehyd in der obigen Maximaldosis hatte einen messbar verringerten Einfluss auf die Stickstoff-, Phosphor- und Fettassimilation bei einem schwächlichen Kinde. Auch war in diesem Falle eine Tendenz zur Steigerung des Eiweisszerfalls zu constatiren. 3. Bei dem schwächlichen Kinde nahm während des Formaldehydzusatzes in der Nahrung das Harnvolumen und die Quantität der Faeces zu. 4. In allen Fällen war der Lecithingehalt der Faeces unter dem Einflusse von Formaldehyd verringert. Dieses Resultat lässt sich durch eine stimulirende Wirkung von Formaldehyd, oder wahrscheinlicher Oxydationsproducten desselben, auf das Lecithin zerlegende Enzym des Pankreas zurückführen. 5. In keinem Falle übte Formaldehyd eine antiseptische Wirkung auf die Darmfäulnis aus. 6. In keinem Falle war der geringste Einfluss auf das allgemeine Wohlbefinden der Kinder zu bemerken. (Centralbl. Physiol. 1901. 15, 38.) *ω*

### Beiträge zum Hippursäurestoffwechsel des Menschen.

Von Carl Lewin.

Bei einer reichlichen gemischten Nahrung scheiden gesunde Menschen 0,10—0,30 g Hippursäure täglich aus. Diese Ausscheidung wird vermehrt durch Zufuhr von Traubenzucker, gesteigerte Eiweisszufuhr, in Folge der dann gesteigerten Darmfäulnis, nach Genuss von Chinasäure, hierbei in vielen Fällen unter gleichzeitiger Verminderung der Harnsäureausscheidung. Stark vermehrt, ebenfalls wieder in Zusammenhang mit stärkerer Darmfäulnis, ist die Hippursäureausscheidung bei nucleinreicher Nahrung. Was das Verhalten in verschiedenen Krankheiten anbelangt, so zeigte sich keine Abweichung von der Norm bei Gicht und Diabetes, starke Vermehrung bei Perityphlitis. Niemals vermindert, meist sogar stark vermehrt war die Ausscheidung bei fieberhaften Zuständen und bei Nierenaffectionen. (Ztschr. klin. Med. 1901. 42, 371.) *sp*

### Ueber Phloridzin-Acetonurie.

Von C. Paderi.

In Folge der kürzlich von Geelmuyden veröffentlichten Untersuchungen, nach welchen sich nach Darreichung von Phloridzin an hungernde Hunde eine starke Acetonurie bemerkbar lässt, hat nun Verf. gleichfalls an Hunden Versuche angestellt, um festzustellen, ob die Qualität der Ernährung einen Einfluss auf Phloridzin-Acetonurie ausübt, und ob ein Verhältniss zwischen der Menge des abgesonderten Acetons und der des dargereichten Phloridzins besteht. Das Phloridzin wurde auf subcutanem Wege eingeführt, manchmal auch per os; die Diät der Versuchsthiere bestand aus Fleisch oder aus Kohlenhydraten oder aus kleinen Mengen Fleisch mit grösseren Mengen Fett. Die Bestimmung des Acetons im Harne wurde mit Phenylhydrazinchlorhydrat, essigsäurem Natrium und Fehling'scher Kupferlösung nach der bekannten Methode ausgeführt. Aus seinen Versuchen schliesst Verf., dass die Einführung von kleinen Dosen (20—50 cg) Phloridzin auf subcutanem Wege keine Aenderung in der Menge des physiologischen Acetons im Harne verursacht, nur bei grösseren Mengen wird auch eine Erhöhung des abgesonderten Acetons erkennbar; bei der Darreichung von Kohlenhydraten sinkt zwar die physiologische Acetonurie, sie hört jedoch niemals ganz auf. Verf. hat auch erkannt, dass im Harne eine Substanz enthalten ist, welche gegen Phenylhydrazin und Kupferlösung ein gleiches Verhalten wie Aceton zeigt, und welche daher bei der Bestimmung desselben Fehler verursachen kann. (Ann. di Farmacoter. 1900. 2, 525.) *ξ*

### Ueber die Wirkung des Alkaloids Yohimbin auf den Thierkörper und seine Bedeutung als Mittel gegen Impotenz.

Von N. P. Krawkow.

Die pharmakologische und physiologische Untersuchung führte zu dem Schluss, dass das Yohimbin nicht als ein vollständig unschädliches Mittel angesehen werden kann, da sich bei Thierversuchen Vergiftungserscheinungen bemerkbar machten. Ferner kann das Yohimbin nicht als Aphrodisiacum betrachtet werden. (Wratsch 1901. 22, 321.) *α*

### Einige Erfahrungen über Bromipin.

Von Johann Wolff.

Verf. glaubt auf Grund seiner Erfahrungen, dass die Bedeutung des Bromipins hauptsächlich auf dem Gebiete der Bekämpfung nervöser, insbesondere hysterischer und neurasthenischer Zustände liegt, wobei die günstige Beeinflussung des Ernährungszustandes sehr in's Gewicht fällt. (Allgem. med. Centralztg. 1901. 70, 393.) *sp*

### Das 10- und 25-proc. Jodipin.

Von Radu Chernbach.

Merck's Jodipin wurde in zwei Fällen von Syphilis in Form subcutaner Injectionen angewandt. Die Einspritzungen waren nicht schmerzhaft und nur von ganz geringer örtlicher Reaction begleitet. Jodwirkung trat bald in beachtenswerther Form hervor, und das Präparat empfiehlt sich in dieser Anwendungsweise namentlich in Fällen von gastrischer Intoleranz und chronischer Gastritis. (Medico 1901, No. 18.) *sp*

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 125.



**Ueber Enguform.**

Von H. Maass.

In der Kinderpraxis hat sich das Präparat besonders für stark nässende und die umgebende Haut zu Ekzemen reizende Wunden bewährt. Die Secretion versiegte schnell, und bereits vorhandene Ekzeme wurden günstig beeinflusst. Das Mittel wurde gut und ohne Nebenwirkungen vertragen; auch die bereits von Ciesielski hervorgehobene schmerzlinde Wirkung konnte bestätigt werden. (D. med. Wochenschr. 1901. 27, 329.) *sp*

Ueber die Ausscheidung der Gallensäuren im Harn gesunder und kranker Menschen und im Harn unserer Haustiere. Von Giuseppe Asello und Ernesto Cacace. (Wiener medicin. Wochenschr. 1901. 51, 800, 872.)

Stypticin als Blutstillungsmittel nach Zahnextraktionen. Von Dörge. Prompter Erfolg bei sonst unstillbarer Blutung. (Medico 1901, No. 17.)

Das Dionin. Von J. Gunzburg. Sammelreferat. (Journ. med. de Bruxelles 1901. 6, No. 11.)

Ueber den Einfluss fieberhafter Erkrankungen auf die Glykosurie beim Diabetes. Von L. Mohr. (Ztschr. klin. Med. 1901. 42, 402.)

Ueber alimentäre Acetonurie. Von R. Waldvogel und J. Hagenberg. (Ztschr. klin. Med. 1901. 42, 443.)

Ueber den Einfluss verschiedener Nahrung auf die Salzsäuresecretion und den osmotischen Druck im normalen menschlichen Magen. Von Th. Justesen. (Ztschr. klin. Med. 1901. 42, 451.)

Analyse einer Punctionsflüssigkeit. Von F. Malméjac. (Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 13, 459.)

**9. Hygiene. Bakteriologie.****Ueber die Pilze der Rübenfäule.**

Von Fr. Bubák.

Verf. hat sich mit dem Studium der Pilze beschäftigt, deren Sporen sich in oder auf dem Perigone der Rübenknäule befinden und bei der Keimung des Samens zum Vorschein kommen; er untersuchte sehr zahlreiche Samenproben von verschiedenen Culturformen der Zuckerrüben aus den Jahren 1898 bis 1900. Die Rübenknäule wurden in Petrischalen auf sterilisirtem Sande zur Keimung gebracht und von den sich gleichzeitig entwickelnden Pilzen Reinculturen angelegt. Einzelne Rübenknäule, auf denen sich in diesen Sandculturen Pilzmycelien entwickelten, wurden in geeignete Nährböden übertragen, um die Entwicklung der Pilze zu beschleunigen. Die auf diese Weise entstandenen Culturen wurden dann zur Herstellung von Reinculturen verwendet. Die Rübenknäule wurden in destillirtem Wasser geweicht, von diesem Aufguss wurde immer je ein Tropfen in einen geeigneten Nährboden gebracht; diese Culturen dienten ebenfalls zur Herstellung von Reinculturen. Kleine Mengen jenes Aufgusses wurden auf Objectträger gebracht und mit destillirtem Wasser verdünnt; unter dem Mikroskope wurden dann beliebige Pilzsporen mittels einer äusserst feinen Pipette herausgenommen und zur Herstellung der Reinculturen benutzt. Als Nährboden diente Agar mit Pflaumendecoct, Malzextract, Saccharose etc. Die Untersuchungen ergaben, dass auf dem rauhen Perigone der Rübenknäule sich immer eine Unmasse von Pilzsporen befindet und zwar von Arten aus sehr verschiedenen Familien. Grösstentheils sind es nur Sporen von saprophytischen Pilzen, welche an die Rübenknäule nur angefliegen sind; die Sporen von parasitischen Arten sind nicht so reichlich vorhanden. Von den saprophytischen Pilzen fanden sich viele Species aus den Gattungen *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Sterigmatocystis*, *Verticillium*, *Rhizopus*, *Chaetomium*, *Eurotium repens*, *Thamnidium elegans*, *Stachybotrys atra*, *Alternaria tenuis*, *Hormodendron cladosporioides*, *Trichothecium roseum*, *Sordaria fimicola*, *Stysanus Stemonitis* etc., darunter auch einige neue Pilzformen. Von parasitischen Pilzen fand Verf. am Perigon angefliegen *Sporidesmium putrefaciens*, *Cercospora beticola* und *Phoma Betae*; im Perigone (Mycel nachgewiesen) *Phoma Betae*, *Entyloma betiphilum* Bubak n. sp. (Ztschr. landwirthschaftl. Versuchswesen in Oesterr. 1901. 4, 477.) *ω*

**Piorkowski's Nährmedium****und seine Anwendung bei der Bestimmung von Typhusbacillen.**

Von J. M. Kessler.

In dem von Piorkowski vorgeschlagenen Nährmedium sollen Typhusbacillen früher als andere zur Entwicklung kommen. Hergestellt wird es auf folgende Weise: Normalem Harn vom specif. Gewicht 1,020 werden  $\frac{1}{2}$  Proc. Pepton und 3,3 Proc. Gelatine zugesetzt und die Mischung 2 Std. im Dampfbade gekocht, filtrirt und abgefüllt. Die Sterilisation erfolgt in 3 Tagen zu je 10 Min. im Koch'schen Apparate. Der Harn soll frei von Eiweiss und Zucker sein, und bei der Sterilisation ist Temperatur und Zeit genau einzuhalten, da sonst die Gelatine überhitzt wird. Die Gelatinemenge kann im Sommer bis zu 5 Proc. erhöht werden. Das Nährmedium soll vollständig klar und frei vom geringsten Bodensatz sein. Die Menge freien Alkalis ist nicht unwesentlich. Zu je 10 ccm Nährmedium wurden wechselnde Mengen Aetznatron zugesetzt, 10—23 Tropfen Normallösung, auf Petri'sche Schälchen gegossen, mit Typhus-Reincultur und den Faeces Typhuskranker besät und bei 22° im Thermostaten beobachtet. Nach 18 Std. begann die

Reincultur zu wachsen, aber aus den Fäcalien-Aussaaten wuchs zuerst *B. coli communis*, und nach 28 Std. war erst das Wachstum von Typhus deutlich, wobei aber nicht nur erstere, sondern auch eine Menge anderer Bakterien auftreten. Ein Uebelstand ist ferner der, dass unter gleichen Bedingungen aus gleichem Material angelegte Culturen ein Mal *B. coli communis* deutlich, ein anderes Mal kaum unterscheidbar geben können. Die besten und reinsten Typhusbacillen werden bei einem Zusatz von 17 Tropfen Aetznatron auf 10 ccm Nährmedium erhalten. Aus Leitungswasser wurden auf dem Piorkowski'schen Nährmedium keine Culturen erhalten. Nach vielen Versuchen kommt Verf. zu dem Schluss, dass das besagte Medium als Diagnosticum nicht zu verwerthen ist. (Farmaz. Journ. 1901. 40, 279.) *α*

**Zur Kenntniss der säurefesten Bakterien.**

Von Justyn Karlinski.

In einer Anzahl von Fällen verschiedener Krankheiten, aber auch bei durchaus gesunden Personen, gelang es, aus dem Nasenschleime einen säurefesten Bacillus zu züchten, welcher sowohl von dem Tuberkelbacillus als von den bisher beschriebenen ähnlichen Arten, so weit deren Beschreibung den Vergleich ermöglicht, verschieden ist. Er ist für Kaninchen und Mäuse nicht pathogen, für Meerschweinchen individuell pathogen. Auf selbst künstlich gereizter Schleimhaut von Hunden, Ziegen, Kaninchen, Menschen ruft er keine Erkrankungen hervor. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. 29, 521.) *sp*

Eine Bakteriosis der Kohlrabi. Von L. Hecke. (Ztschr. landw. Versuchsw. i. Oesterr. 1901. 4, 469.)

Zur Frage über den Vaccineerreger von Dr. M. Funck. Von W. Podwysozki u. A. Mankowski. (D. med. Wochenschr. 1901. 27, 261.)

Ueber das Verhalten des Grاسبacillus II (Moeller) im Kaltblüterorganismus. Von Freymuth. (Centralbl. Bakteriologie. 1901. 29, 530.)

**II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.****Eine Brögerit-Analyse.**

Von K. A. Hofmann und W. Heidepriem.

Der untersuchte Brögerit, aus welchem Hofmann radioactives Blei in erheblicher Menge erhalten hatte, stammte aus Raade bei Moss in Norwegen. Es wurden zur Analyse zwei schön krystallisirte Stücke verwendet, in denen nur winzige Glimmerplättchen eingesprengt waren. Da aber diese beim Aufschliessen mit Salpetersäure im Rückstande blieben, so wurden sie bei der quantitativen Analyse von der verwendeten Substanzmenge einfach abgerechnet. Das spec. Gewicht der Krystalle wurde bei 15° zu 9,06, die Härte zu  $5\frac{1}{2}$  gefunden. Zwei Versuche mit demselben Material ergaben die Zusammensetzung:

Urandioxyd . . . . .	50,70 Proc.	und	49,30 Proc.
Urantrioxyd . . . . .	27,28	„	28,38
Thoroxyd . . . . .	4,66	„	5,27
Yttererden . . . . .	4,27	„	4,85
Eisenoxyd . . . . .	0,40	„	0,53
Wismuthoxyd . . . . .	0,34	„	0,37
Bleioxyd . . . . .	9,28	„	9,15

Der untersuchte Brögerit ist also ein complicirtes Salz der Uransäure mit den Basen Uranoxydul, Thor- und anderen seltenen Erden und Bleioxyd. Dieses letztere besteht hauptsächlich aus gewöhnlichem Bleioxyd und schätzungsweise aus etwa 1 Proc. des radioactiven Metalloxydes. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 914.) *β*

**Die secundäre Anreicherung von Erzlagern.**

Von L. de Launay.

Im Anschluss an die Veröffentlichungen von Emmons und Weed entwickelt Verf. seine Ansichten. Er neigt mehr und mehr dazu, den secundären Phänomenen einen weitgehenden Einfluss auf eine Anreicherung oder Verarmung metallführender Lagerstätten einzuräumen, wenn dabei auch nicht ganz der primäre Einfluss flüchtiger Metallverbindungen auszuschliessen ist. Letztere haben offenbar den Weg zur Bildung von Erzlagern geebnet durch Einführung von Sulfiden, Chloriden, Fluoriden etc. Durch Einwirkung des Oberflächenwassers sind dann erst die Umänderungen vor sich gegangen, wie wir sie bei den Pyritmassen in Spanien finden. Verf. unterscheidet 3 Zonen (von oben gerechnet), die sich ziemlich mit denen Weed's decken: 1. Die Oberflächen- oder Oxydations-Zone, gekennzeichnet durch Eisenoxyde, in Erzlagern durch die Gegenwart von gediegenen Metallen, Oxyden, Carbonaten, Chloriden. 2. Die weit wichtigere Zone der Cementation oder Entkalkung, allgemein die Zone der complicirten chemischen Reactionen (z. B. Bildung secundärer Sulfide). Diese zeichnet sich dadurch aus, dass eine bestimmte Anreicherung stattfindet, indem gewisse Substanzen vom Oberflächenwasser gelöst und in die Tiefe geführt werden. (Zone der Anreicherung nach Weed.) 3. Zone des unveränderten Gleichgewichts (unveränderte Sulfide) unterhalb der Grundwassersohle. (Zone der primären Sulfide.) Möglicherweise haben auch heisse Wässer, die aus der Tiefe kamen, eine Rolle gespielt. Ausserdem können Erscheinungen, die jetzt in der Tiefe auftreten, früher an der Oberfläche vor sich gegangen sein. Auch bei complicirten Störungen ist eine secundäre Anreicherung anzunehmen (Freiberg, Pizibram, Mansfeld, Broken Hill). (Transact. Amer. Instit. Min. Engin., Richmond Meet. 1901.) *υ*



12. Technologie.

Die Zerstörung der hydraulischen Mörtel durch das Meerwasser.

Von O. Rebuffat.

Die Ursache der Stabilität der maritimen Bauten aus Puzzolanmörteln ist noch wenig geklärt, und da die Mörtel aus Portlandcement oder hydraulischem Kalk der Einwirkung des Meerwassers nur so weit widerstehen, als sie undurchdringlich sind, hat man versucht, dieses Postulat auch auf die Puzzolanmörtel auszudehnen. Um die Ursache der Widerstandsfähigkeit der Puzzolane gegen die Einwirkung des Meerwassers festzustellen, untersuchte Verf. 1. alten römischen Mörtel von einem Pfeiler, der sich noch heute in vollkommenem Zustande im Hafen von Puzzuoli befindet, 2. modernen Mörtel von einem Betonblock der Mole von St. Vincent am Hafen von Neapel, welcher einige 20 Jahre alt ist; in  $\frac{1}{1}$ -Salzsäurelösung wurden dabei als unlöslich gefunden:

Römischer Mörtel . . . . .	33,68 Proc.,
Moderner " . . . . .	52,10 "

und die Zusammensetzung der löslichen Theile war folgende:

Römischer Mörtel		Moderner Mörtel		Römischer Mörtel		Moderner Mörtel	
	Proc.		Proc.		Proc.		Proc.
H <sub>2</sub> O . . . . .	17,03	CO <sub>2</sub> . . . . .	1,11	CaO . . . . .	5,66	K <sub>2</sub> O . . . . .	5,15
SiO <sub>2</sub> . . . . .	33,64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	32,61	MgO . . . . .	3,56	Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,68		4,23				

Hierdurch wird also bewiesen, dass ein guter Mörtel, ohne seine ursprüngliche Cohäsion zu verlieren, in einem relativ kurzen Zeitraum durch die Einwirkung der Salze des Meerwassers zu einer chemischen Zusammensetzung gebracht wird, die ihn dann gegen die Einwirkung des Meerwassers schützt. Um festzustellen, welche Einwirkungen den Puzzolanmörtel zu dieser Verfassung bringen, stellte Verf. im Laboratorium eingehende Versuche mit genau dosirten Mörteln bekannter Zusammensetzung an und kam dabei zu folgenden Schlüssen: 1. das Meerwasser verwandelt den Cement des Puzzolanmörtels in ein hydratisirtes Aluminiumsilicat, welches noch geringe Kalk- und Magnesia- und nicht zu vernachlässigende Alkalimengen enthält; es bleibt jedoch noch zu entscheiden, ob diese letzteren einen eigentlichen Theil des Cementes bilden, oder ob man sie in anderen Verbindungen findet, welche auch durch  $\frac{1}{1}$ -HCl aufgelöst werden. 2. Dieses Silicat ist wegen seiner Zusammensetzung ganz gleichgültig gegen die Salze des Meerwassers. 3. Da in den Puzzolanmörteln, welche in das Meerwasser versenkt werden, der Kalk nach und nach verschwindet, nachdem er das Binden bestimmt hat, kann die Anwendung von gemischtem Cement- und Puzzolanmörteln nicht den Zweck haben, den freien Kalk des Cementes zu fixiren. Bezüglich der verschiedenen Experimente, die man unternommen hat, um die geringe Widerstandsfähigkeit der Portlandcemente gegen Meerwasser zu erklären, kommt Verf. zu dem Schluss, dass eine Bildung von Sulfoaluminaten nicht stattfinden kann, dagegen ist zu beachten die zerstörende Einwirkung des Natriumchlorids, sei es auf die Aluminate oder auf die Sulfoaluminat. Verf. hält seine Arbeiten noch nicht für abgeschlossen und wird dieselben fortsetzen. (Thonind.-Ztg. 1901. 25, 272.)

Ueber Wasserreinigung für Kesselspeisung.

Von P. Klein.

Verf. führt aus, dass kein Apparat im Stande sei, die Kesselsteinbildner ganz zu entfernen, da ihre Ausfällung sowohl von ihrer Natur selbst, als von der Beziehung der Bestandtheile des Kesselwassers zu einander abhängt. Die Reinigung hängt nicht nur von den die Härte bedingenden Körpern ab, sondern von der Möglichkeit ihrer Entfernung, welche bedingt sein kann durch organische Substanzen, Maschinenöl und auch durch Chlorverbindungen. Bei der Herabsetzung der Härtegrade durch Kalk und Soda stellt Verf. folgende zu berücksichtigenden Punkte auf: 1. Die Menge der Reinigungsingredientien, in der Regel Kalk und Soda, oder beide zugleich, darf nicht nach der Analyse des rohen Wassers, sondern nach der Analyse des vorher mindestens  $\frac{1}{2}$  Std. gekochten Wassers bestimmt werden. Es fällt bei dem Kochen ein Theil der Kesselsteinbildner schon aus, und nur der Rest soll durch Ingredientien entfernt werden. Ferner muss mit der berechneten Menge eine Probereinigung

vorgenommen und im gereinigten Wasser der Ueberschuss von Soda bezw. Aetzatron etc. bestimmt werden. 2. Die Härte des gereinigten Wassers soll stets aus vorher neutralisirtem Wasser bestimmt werden, oder besser, indem man die durch titrirte Seifenlösung bestimmten Härtegrade durch die Analyse controlirt. Ein Wasser von 17,2 Härtegraden, welches nach der Reinigung im Dehne'schen Apparate mittels Seifenlösung nur noch 0,7 Härtegrade anzeigte, ergab nach der Neutralisation des Alkalis mit derselben Seifenlösung noch 2,78 Härtegrade, während durch die gewichtsanalytische Bestimmung noch 2,84 Grade gefunden wurden. Ist auch Alkali im Gehalte von 1:1000 dem Kesselblech nicht schädlich, so greift es doch die Armaturen an, indem sie undicht werden und sich Krystalle ansetzen, die neben Kalk und Soda aus Magnesium- und Natriumchlorid und Natriumsulfat bestehen. Daher soll das Wasser in dem Kessel nach längerem Betriebe untersucht werden, und falls eine erhebliche Menge obiger Salze in demselben enthalten ist, muss das Wasser abgelassen oder verdünnt werden. Wie oft dies zu geschehen hat, hängt von dem Gehalte an Chloriden ab. (Riga'sche Ind.-Ztg. 1901. 27, 63.)

Verseifung mittels Natriumhypochlorites.

Von Ernst Hammerström.

Verf. hat versucht, Oel mit Natriumhypochlorit zu verseifen, doch sind die Versuche nur im Kleinen angestellt worden. 1. Versuch: Eine wässrige Lösung von Natriumhypochlorit wurde mittels Chlors und Soda-lösung dargestellt. Diese Lösung hält 12° Bé. 200 g derselben wurden in 300 g geschmolzenes Cocosöl gegossen, die Masse wurde  $\frac{3}{4}$  Std. gerührt. 9 Proc. des Oeles waren verseift worden. — 2. Versuch: In 1 l Wasser wurden 300 g Kochsalz aufgelöst und der Elektrolyse zwischen zwei Platinelektroden ausgesetzt. Ein Strom von 4,75 A. wurde 28 Std. durch das Bad geleitet. 250 g dieser Lösung wurden zu 100 g Cocosöl gegeben und 2 Std. gerührt. 12 Proc. des Fettes waren dadurch verseift worden. — Es sollte theoretisch viel mehr Oel verseift werden; indessen hat Verf. constatirt, dass das Natriumhypochlorit sich zur Verseifung verwenden lässt. Mit sehr starken Strömen wird es vielleicht gelingen, die ganze Menge Oel zu verseifen. (Teknisk Tidsskrift 1901. 31, 75.)

Ueber das Verhalten wässriger Formaldehydlösung gegen Schiessbaumwolle.

Von L. Vanino.

Bekanntlich wird durch Zusatz gewisser Stoffe (Alkalicarbonate, Nitroguanidin, Gyps etc.) nicht nur die Stabilität der Schiessbaumwolle erhöht, sondern auch die Detonationsfähigkeit derselben kann durch gewisse Agentien beeinflusst werden. Verf. hat nun die Beobachtung gemacht, dass bei der Behandlung von Schiessbaumwolle mit etwa 20-proc. Formaldehydlösung die Reactionsfähigkeit gegen Schlag stark verringert, bezw. ganz aufgehoben werden kann. Feuchtet man z. B. Schiessbaumwolle mit Formaldehydlösung an und lässt die befeuchtete Stelle eintrocknen oder auf dem Wasserbade eindunsten, so verliert dieselbe ihre Explosionskraft, ohne anscheinend dabei zersetzt zu werden. Entfernt man den in der Schiessbaumwolle abgelagerten Paraformaldehyd durch Kochen mit Wasser oder mechanisch durch Abklopfen der Wolle, so erhält letztere ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder, d. h. sie explodirt wieder durch Schlag, während sie diese Eigenschaft bei Gegenwart von polymerisirtem Formaldehyd kaum mehr besitzt. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 1128.)

Diffusionssäfte aus der Campagne 1899—1900.

Von K. Andrlík, K. Urban und V. Staněk.

Die Säfte haben durchschnittlich mehr Alkali gezeigt als im Vorjahre. Die Menge des Invertzuckers schwankte zwischen 0,32 und 1,12 scheinbarer Trockensubstanz, also ziemlich erheblich. Es scheint, dass die Menge des Invertzuckers mit der Acidität des Saftes proportional ist. Das Aciditätsminimum entspricht wenigstens dem Maximum des Invertzuckers. Die mit Aether ausziehbaren Säuren, die von den Verf. zum ersten Male festgestellt wurden, schwankten bei verschiedenen Säften zwischen 17,8 und 37,3 ccn  $\frac{n}{10}$ -KOH auf 100 Th. scheinbarer Trockensubstanz, wovon auf die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren 1,3—3,5 ccn  $\frac{n}{10}$ -KOH, also nur eine geringe Menge entfällt.

Die Diffusionssäfte aus der Campagne 1899—1900 enthielten in 100 Gew.-Th.:

Scheinbare Trockensubstanz	Polarisations-Zucker	Nichtzucker	Invertzucker nach Peska	Asche	Acidität in ccn $\frac{n}{10}$ -KOH	Gesamt-Stickstoff nach Jodbauer	Scheinbare Reinheit	Eiw. nach Stutzer	Eiw. nach Rümpler		Gesamt-Stickstoff, durch phosphorw. Natron fällbar	Ammoniak-Stickstoff, durch phosphorw. Natron fällbar	Betain-Stickstoff aus der Differenz	Uebrigere Stickstoff, besonders aus Amidosauren	Oxalsäure C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	Acidität durch Aether extrahirbarer Säuren in ccn $\frac{n}{10}$ -KOH	Acidität der flüchtigen Säuren in ccn $\frac{n}{10}$ -KOH	Acidität durch Aether extrahirbarer Säuren, ausser Oxalsäure	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
									nach Rümpler	nach Rümpler											
Min. 12,60	10,85	1,56	0,05	0,35	10,3	0,067	—	0,021	0,014	0,011	0,001	0,015	0,007	0,004	0,06	27,1	1,9	16,7	0,158	0,016	
Max. 15,70	13,77	2,13	0,17	0,55	19,2	0,120	—	0,039	0,029	0,025	0,008	0,030	0,019	0,022	0,054	0,15	55,1	4,5	32,0	0,246	0,041

Die Diffusionssäfte aus der Campagne 1899—1900 enthielten in 100 Th. scheinbarer Trockensubstanz:

Min.	Max.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,32	2,56	6,8	0,44	85,5	0,15	0,10	0,09	0,01	0,11	0,05	0,03	0,15	0,42	17,8	1,3	10,2	1,17	0,11
—	—	—	1,12	3,31	13,3	0,80	89,66	0,25	0,20	0,12	0,06	0,23	0,14	0,16	0,44	1,02	37,3	3,5	25,4	1,65	0,33

Endlich sei noch der Unterschied zwischen den Säften aus den Jahren 1899—1900 und 1898—1899 erwähnt. Während die Säfte des Jahrganges 1898—1899 beim Abdampfen und Kochen die Alkalinität verloren, haben sich die Säfte von 1899—1900 normal verhalten. Die

Säfte von 1899—1900 waren stickstoffärmer, und zwar um 0,17 Th., als die von 1898—1899, und das Verhältniss zwischen Asche und Stickstoff war 4,1 gegen 3,4 im Vorjahre. (Listy cukrovarnické 1901. 19, 19.)



## Ueber die Concentration von Schwefelsäure.

Von Blount.

Es könnte unter Umständen vorthellhaft sein, mittels eines in sie gelegten, durch den Strom erhitzten Platindrahtes Schwefelsäure zu concentriren. Verf. bediente sich zu diesem Zwecke eines Drahtes von 5 mm Durchmesser und 77 cm Länge und brachte ihn auf eine Temperatur von 480°. Damit konnte er 24 kg Säure in 24 Stunden concentriren. Um 100 kg 60-grädige Säure auf 66-grädige zu bringen, wären 44,2 P. S.-Stunden nöthig. Das Verfahren dürfte nur rentiren, wenn es im Grossen mit ganz billiger Arbeitskraft angewendet werden kann. Ueber die Isolirung des Drahtes sagt Verf. nichts. (*L'Ind. électro-chim.* 1901. 5, 19.) *d*

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Mikroskopische Studien über verschiedene Eisenerze.

Von Knut Winge.

Das Interesse für die Bearbeitung der armen Eisenerze hat in der letzten Zeit stark zugenommen. Man hat u. A. gefragt, bis zu wie kleinen Stückchen man die Erze zermahlen müsse, um einen ökonomischen Betrieb zu erzielen. Diese Frage hat Verf. einer näheren Prüfung unterworfen, indem er die verschiedenen Erze zu ganz dünnen Platten geschliffen hat und diese mittels des Mikroskopes untersuchte, um die einzelnen Körner des Erzminerals zu messen, indem man dann beurtheilen kann, wie stark das Erz vor dem Schmelzen zertheilt werden muss, um einen rentablen Betrieb zu gestatten. Natürlich ist es nicht nothwendig, die Erzkörner kleiner als die einzelnen Partikelchen der verschiedenen Erzminerale zu machen. Verf. hat viele verschiedene Erze untersucht, und es können nachstehend einige derselben angeführt werden:

1. Magnetit, Quarz, Amphibol;
2. Blutstein;
3. Magnetit, Quarz, Eisenglanz, Apatit;
4. Magnetit, Orthoklas, Quarz, Biotit, Chlorit, Zirkon;
5. Eisenglanz, Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Biotit;
6. Blutstein, Magnetit, Quarz, Chlorit, Epidot;
7. Magnetit, Chlorit, Talk, Epidot, Orthit, Apatit;
8. Magnetit, Zinkblende, grüner Pyroxen, Granat, Eisenglanz, Hornblende;
9. Magnetit, Talk;
10. Magnetit, Amphibol;
11. Magnetit, grüner Amphibol, Epidot, Kalkspath;
12. Magnetit, dunkelgrüner Amphibol;
13. Magnetit, Olivin, Plagioklas.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass der Querschnitt der Körner von 0,09—0,51 mm variirt. Die Erze müssen deshalb stark zertheilt werden, wenn man das Eisen aus denselben gewinnen will. Der Magnetit fällt gewöhnlich den Zwischenraum zwischen den übrigen Mineralien aus. (*Teknisk Tidsskrift* 1901. 31, 59.) *h*

### Der Eisenhüttenbezirk Tagil im Ural.

Von Tittler.

Die Betriebsverhältnisse der Eisenhütten im Ural weichen ganz wesentlich von denen Westeuropas und selbst Südrusslands ab, da in Folge der schlechten Beschaffenheit des mineralischen Brennstoffes fast ausschliesslich vegetabilischer genommen werden muss. Ein grosser Theil der Werke benutzt Wasserkraft. Die bei Weitem wichtigsten Werke im Bezirke Tagil (Gouvernement Perm) sind die Demidoff'schen und Schuwaloff'schen. Der Beginn des Hüttenbetriebes fällt in das Jahr 1720. Die Verkohlung des Holzes geschieht in Meilern oder Moser'schen Oefen, auch Torf wird in geringem Maasse neben Holzkohlen als Brennstoff benutzt. Die wichtigsten Erzgruben sind die von Vysokaia, in denen aus einem bis 80 m tiefen Tagebau theilweise zu Limonit verwitterte Magneteisensteine mit 65 Proc. Eisen und nur Spuren von Phosphor und Schwefel gewonnen werden. In der Nähe ist die Grube Lebiajka, ebenfalls ein Tagebau auf Magneteisenstein, dessen Erz jedoch durch Apatitbeimengungen phosphorhaltig ist (0,85 Proc.). Neben letzterem Lager liegt die Grube Sapalski mit Manganerzen im Dolomit. Die Magneteisensteine werden in Westmann-Oefen geröstet und in Rchette-Oefen mit elliptischem Querschnitt verschmolzen. Die tägliche Erzeugung eines Ofens schwankt zwischen 20—35 t. Für 1 t Roheisen werden ca. 1200 kg Holzkohle gebraucht, da die Erze sehr schwer zu reduciren sind und nur etwa die Hälfte des Brennstoffes ausgenutzt wird. Das Roheisen wird durch den Puddelprocess weiter verarbeitet, der durch hohen Brennmaterialaufwand sehr theuer ist. Eine Specialität der Uralhütten ist die Fabrikation von Schwarzblech. (*Stahl u. Eisen* 1901. 21, 519.) *u*

### Einfluss

### des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Flusstahls.

Nach A. Wahlberg. Von E. Heyn.

Bei uns nimmt man an, dass das Silicium, abgesehen von seiner dichtenden Wirkung bei höheren Gehalten die Festigkeit des schmiedbaren Eisens steigert, die Zähigkeit aber beeinträchtigt; bis zu 0,3 Proc. hegt man bei uns für Werkzeugstahl keine Bedenken. In Schweden ist man anderer Ansicht, namentlich bei höheren Kohlenstoffgehalten schreibt man bereits geringen Siliciummengen einen ungünstigen Einfluss auf die Zähigkeit, das Verhalten beim Abschrecken und die Schweissbarkeit

zu. Wahlberg arbeitet daher mit sehr geringen Siliciumgehalten, er kommt zu der Ansicht, dass nicht in allen Fällen das Silicium die Ursache der Mängel siliciumhaltiger Stähle zu sein braucht, so könne z. B. ein heisser Verlauf der Bessemerhitze von Einfluss sein; der eigentliche Urheber der Mängel in solchen Fällen sei der Gehalt an legirten Gasen, namentlich Wasserstoff. Die von Wahlberg ausgeführten Versuche über den mittelbaren und unmittelbaren Einfluss des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften von Stahl sind an 12 Proben mit Siliciumgehalten von 0,03—0,19 Proc. und Kohlenstoffgehalten von 0,55 und 0,8 Proc. ausgeführt. Aus den Tabellen ergibt sich kurz in Bezug auf den unmittelbaren Einfluss des Siliciums, dass bei einem Kohlenstoffgehalt von 1,4 Proc. in Bezug auf Bruchgrenze, Dehnung und Querschnittsverminderung ein Unterschied im Siliciumgehalt von 0,16—0,37 Proc. fast keinen Einfluss ausübt; erst bei Gehalten von 0,29—0,60 Proc. Si macht sich eine ausgesprochene Steigerung der Bruchgrenze, Verminderung von Dehnung und Querschnittsverkleinerung bemerkbar. Bei weiterer Erhöhung des Siliciumgehaltes auf 0,8—1 Proc. gehen letztere Eigenschaften noch etwas weiter herunter, die Bruchgrenze wird aber nicht wesentlich weiter erhöht. Neben dieser unmittelbaren Einwirkung des Siliciums ist eine Reihe Nebenumstände zu berücksichtigen, z. B. die Art und Weise, wie das Silicium in den Stahl gelangt, der Ofengang bei der Erzeugung des Stahles, der Gehalt des Materials an Gasen; diese Nebenumstände können Einflüsse ausüben, welche die des Siliciums überdecken und übertreffen. Wenn Silicium das Eisen befähigt, die im flüssigen Zustande aufgenommenen Gase auch im festen Zustande gelöst zu halten, so sind die Einflüsse der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, auch auf Rechnung des Siliciums zu setzen. (*Stahl u. Eisen* 1901. 21, 460.) *u*

### Brinell's Verfahren zur Härtebestimmung nebst einigen Anwendungen desselben<sup>13</sup>.

Da für Eisen und Stahl keine Methode existirte, um zuverlässig und einfach die Härte zu bestimmen, hat Brinell ein Verfahren ausgearbeitet, welches zur Ermittlung der Härte aller solcher Körper verwendet werden kann, welche eine merkliche dauernde Formänderung annehmen können. Die Methode gestattet, fertige Fabrikate, wie Panzerplatten, Projectile, ohne sie zu beschädigen, zu prüfen; sie besteht darin, dass eine gehärtete Stahlkugel mittels Druckes in den zu prüfenden Gegenstand eingetrieben wird; man bestimmt den Durchmesser des Eindruckes, berechnet die Fläche der sphärischen Vertiefung (in mm) und dividirt in den angewendeten Druck (in kg). Diesen Quotienten nennt Brinell die „Härtezahl“, diese giebt an, wieviel kg von dem auf die Kugel wirkenden Druck jeder qmm des Materials zu tragen vermag. Das zu prüfende Material braucht keiner mechanischen Bearbeitung unterzogen zu werden, es genügt, wenn es zwei ziemlich parallele Seiten hat und das Stück so breit ist, dass das Material beim Eindringen der Kugel nach der Seite nicht ausweicht. Zur Ausführung der Probe hat Brinell einen einfachen Apparat erfunden, der in jede Prüfungsmaschine eingesetzt werden kann, ausserdem einen anderen, der mit Manometer versehen ist und von der Hand bedient wird. Um das Ausrechnen der Eindrucksoberfläche zu erleichtern, hat Brinell für 10 mm-Kugeln Tabellen aufgestellt. Bei Verwendung grösserer oder kleinerer Kugeln erhält man abweichende Resultate. Von Beispielen für die Verwendung der Prüfungsmethode sind näher angeführt: die Controle der Kohlenstoff- und Schmiedprobe bei der Eisen- und Stahldarstellung, Bestimmung des Ausglühgrades bei Stahl, Einwirkung der Kaltbearbeitung auf Eisen und Stahl, Bestimmung der Homogenität, Bestimmung der Festigkeit der Dehnung und Streckgrenze, Bestimmung dieser drei bei ungewöhnlichen Temperaturen, bei Verunreinigungen, Bestimmung der Härte etc. (*Stahl u. Eisen* 1901. 21, 382, 465.) *u*

### Endtemperaturen für Stahlschienen.

Von Robert W. Hunt.

Es ist Thatsache, dass die in den letzten 10 Jahren hergestellten Stahlschienen schweren Kalibers sich weniger gut bewährt haben, als die leichteren. Verf. meint, dass dies auf die Vernachlässigung einiger Fundamental-Erkenntnisse bei der Schienenfabrikation zurückzuführen sei. Seit 1895 wird der von McKenna erfundene Process, alte Stahlschienen wieder zu erneuern, ausgeführt. Es zeigte sich bald, dass die alten umgewalzten Schienen sich besser hielten, als neue. Tausende von Tonnen sind in verschiedenen Werken bereits erneuert. Verf. glaubt, dass der grosse Erfolg dieser Erfindung in der Art der Bearbeitungsweise zu suchen sei; er wendet sein Augenmerk namentlich der Endhitze der Schienen zu. Früher wurden die schweren Schienen bei ca. 965° C. fertig gemacht. In den Edgar Thomson-Werken kommen die halbfertigen Schienen mit rund 947° auf den Kühltisch, bleiben da etwas über 1 Min. und verlassen die Walzen mit einer Temperatur von 845°. In den McKenna-Werken kamen die Schienen mit 940° auf den Wärmofen und hatten beim Verlassen der Walzen nur 790°. Um so kalt zu walzen, handelt es sich um Ueberwindung von technischen Schwierigkeiten, weil zu kalter Stahl die Walzen sprengt, und eine Bearbeitung des Schienen-

<sup>13</sup>) Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 315.



inneren ausgeschlossen ist. Verf. bespricht das eigenartige Abkühlverfahren der Schienen von Morrison & Kennedy und den günstigen Einfluss desselben auf das Endproduct in der Praxis; zum Schluss macht er Vorschläge zur Ausführung neuer Schienenprofile. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Richmond Meet. 1901.) u

### Weitere Fortschritte in der Verwendung der Hochofengase zur unmittelbaren Kräfteerzeugung.

Von Fritz W. Lürmann.

Man nahm anfänglich an, dass die wechselnde Zusammensetzung der Gase, der geringe Gehalt an brennbaren Gasen, der grosse Gehalt an Staub, Metall- und anderen Dämpfen und der Gehalt an Wasserdampf Schwierigkeiten bereiten würden. Es hat sich aber jetzt in der Praxis ergeben, dass ein Wechsel in der Zusammensetzung der Gase auf den Gang der Gasmaschinen keinen bemerkenswerthen nachtheiligen Einfluss ausübt. Der geringe Gehalt an brennbaren Gasen ist ebenfalls kein Hinderniss. Der cbm Hochofengas hat ca. 880 c; bei der Mansfelder Gewerkschaft läuft eine Maschine mit Gas von ca. 700 c. Was den Staubgehalt der Gase betrifft, so ist schon immer der schwere aus Koks, Eisenstein und Kalk bestehende Staub abgeschieden worden, dagegen blieb im Gase der feine Staub, welcher mit dem Gase weit weggetragen wird. Für diesen ist unbedingt noch eine weitere ausserordentlich vorsichtige Reinigung nöthig. Der die Leistung der Gase in den Gasmaschinen sehr vermindernde Wassergehalt der Gase, wird durch ihre gründliche Reinigung ebenfalls beseitigt. An der Spitze der Bestrebungen zur Förderung dieses Zweiges der Eisenerzeugung stehen Deutschland mit Luxemburg und Belgien. In Deutschland sind bereits Maschinen mit 44665 P. S., in Luxemburg 9800 P. S., in Belgien 7600 P. S. in Aufstellung. An der Hand einer Reihe von Zeichnungen werden besprochen: Die jetzt gebräuchlichen Einrichtungen zur Beseitigung des Staubes und Wasserdampfes, die jetzt gebräuchlichen Anordnungen der Gasmaschinen und die Einrichtungen zur Ersparniss von Hochofengas und die Verwendung desselben. Von Reinigungsapparaten sind beschrieben der Theisen'sche Centrifugal-Gasreiniger<sup>14)</sup>, der Wascher der Gutehoffnungshütte, der Sägemehlrreiniger der Donnersmarckhütte, eine Körting'sche Reinigungsanlage u. a. Die Ergebnisse der Gasreinigungs-Einrichtungen sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Stahl u. Eisen 1901. 21, 433.) u

### Rotirende Gebläse gegen Gebläsemaschinen im Bleihüttenprocess.

Da die rotirenden Gebläse nur schwach gepressten Wind liefern, so macht A. Raht darauf aufmerksam, dass der Verlust an Pressung bei 10 Pfd. (= 4,5 kg Druck) auf den Quadratzoll 100 Proc. beträgt, d. h. gegen einen derartigen Gegendruck liefert der Apparat überhaupt keinen Wind mehr. Während nun früher ein schwach gepresster Wind ausreichte, werden jetzt bei Drucken von 1,2—2,4 kg die Mängel der „Blowers“ mehr fühlbar. Auch die Fabrikanten geben zu, dass für Wind-Pressungen von 2,25 kg aufwärts Gebläsemaschinen ökonomischer sind; Metallurgen glauben auch noch für geringere Pressungen. Gebläsemaschinen für das Bleischmelzen wurden (in Amerika) erst vor mehreren Jahren durch M. W. Iles auf den Globe-Werken der American Smelting & Refining Company eingeführt. Man stiess sich zunächst an die höheren Kosten der Gebläsemaschinen. H. A. Vezin rechnet aber aus, dass der Cubikmeter Wind in diesem Falle nicht theurer zu stehen komme, im Gegentheil billiger, weil die Anschaffungskosten des Cylindergebläses nur 20—25 Proc. mehr betragen als beim Blower, letzterer aber die nominelle Capacität nicht erreiche. Die weitere Einführung der Cylinder-Gebläsemaschinen wird die Bleischmelzer jedenfalls auch einen Schritt weiter bringen in Bezug auf Vergrösserung der Oefen und vielleicht zur Annahme eines runden Ofenquerschnittes wie beim Eisenhochofen. Die Grenzen der rechteckigen Oefen scheinen bei 1,06 × 3,68 m erreicht zu sein, denn ein Ofen von 1,68 × 4,06 m, der vor mehreren Jahren auf den Globe-Werken erbaut wurde, erwies sich als ein Misserfolg. H. V. Croll befürwortet runde Oefen; er sieht keinen Grund, dass nicht Oefen mit 300—500 t täglicher Capacität erfolgreich arbeiten könnten, wenn man die runde Form wähle. Andere Metallurgen sind darüber anderer Ansicht. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 524.) u

Geschichte des Kupferschmelzprocesses in den Gegenden des Lake Superior. Von James B. Cooper. (Eng. and Mining Journ. 1901. 71, 529.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Untersuchungen über Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren von G. Adolph.

Neben der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen mit Hilfe des Diaphragmen- und Quecksilberverfahrens ist neuerdings das Glockenverfahren<sup>15)</sup> in Aufnahme gekommen, von dem vorauszusetzen war, dass die bei ihm eintretenden Vorgänge dem bei dem Diaphragmaverfahren beobachteten sich nähern würden. Diese Annahme hat Verf. geprüft und bestätigt gefunden. Er stellte seine Versuche mit Platin- und Kohlenanoden an, während als Kathoden Platinbleche dienten. Die Versuche

mit Kohle wurden mit hoher und mit breiter Glocke angestellt. Verf. gelangte zu dem Ergebniss, dass mit Hilfe des Glockenverfahrens die Alkalihydratlösungen in viel höherer Concentration, als bei gleicher Energieausbeute mit dem Diaphragmenverfahren erhalten werden, während die Reinheit des Chlors bei gleicher Stromausbeute wohl die nämliche ist. Für die Technik des Glockenverfahrens müssten jedoch noch die Bedingungen für beste Strom- und Salzausnutzung ermittelt werden. Auch wird die gesättigte Salzlösung, von der Verf. stets ausging, durch etwas verdünntere Laugen zu ersetzen sein. Der für das neue Verfahren wichtigste Gesichtspunkt dürfte durch die Feststellung, dass die Trennung von Kathoden- und Anodenlösung dabei hauptsächlich auf der im Anodenraum an Kohlenanoden auftretenden freien Salzsäure beruht, erhalten sein. (Ztschr. Elektrochem. 1901. 7, 581.) d

### Zur galvanischen Verkupferung des Aluminiums.

Von G. Gianoli.

Die Behandlung mit Quecksilber und mit Silberamalgam ist nicht rätlich, weil dadurch das Metall spröde wird. Nachdem das Metall durch eine 10-proc. Natriumhydroxydlösung entfettet und nachher mit warmem Wasser gewaschen worden ist, wird dasselbe in eine 5-proc. Fluorwasserstofflösung eingetaucht, dann nochmals gewaschen. Um nun das Metall mit einer Kupferschicht zu überziehen, wird es in eine 10-proc. alkoholische Lösung von Kupferchlorid gebracht, bis es eine gleichförmige Farbe angenommen hat. Dann taucht man es in ein galvanisches, nach folgender Formel dargestelltes Bad hinein: Kupfercyanid 300 g, Kaliumcyanid 450 g, Baryumphosphat 450 g, Wasser 500 g. Die beste Spannung des Stromes schwankt zwischen 1,7 und 2 V. Verf. giebt auch Formeln für Versilberung und Vernickelung. (L'Electricità 1901. 20, 107.) §

### Ueber pyrogenetische Reactionen mittels des elektrischen Stromes.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Walther Löb.

Verf. hat die Wirkung des Kohlenlichtbogens (Wechselstrom von 110 V., eingeschalteter äusserer Widerstand 11 Ω) auf verschiedene Flüssigkeiten (oder Dämpfe) untersucht, und in den Fällen, wo hierbei eine vollständige Zerstörung der Substanz (namentlich bei aromatischen Körpern unter Kohleabscheidung) stattfand, hat er einen durch den elektrischen Strom glühend gemachten Metalldraht an Stelle des Lichtbogens genommen. Unter der Wirkung des Kohlenlichtbogens ergab Wasser ein Gas, das, neben ca. 50 Proc. H und 40 Proc. CO, noch ungefähr 7 Proc. CO<sub>2</sub>, 0,8 Proc. ungesättigte und 2 Proc. gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Methylalkohol lieferte Ameisensäure, ferner ca. 39 Proc. CH<sub>4</sub>, 45 Proc. H, sowie geringe Mengen CO<sub>2</sub>, CO und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Formaldehyd entsteht hierbei nicht. Eisessig lieferte ca. 35 Proc. CO, 26 Proc. H, 15,5 Proc. CO<sub>2</sub>, 12 Proc. gesättigte und 7 Proc. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Benzol färbt sich unter starker Verkohlung braun, das entweichende Gas besteht aus 86—90 Proc. H, sowie geringen Mengen gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Ebenso liefert Naphthalin unter starker Verkohlung hauptsächlich Wasserstoff. — Bei der Zersetzung mit glühenden Metalldrähten lieferte Methylalkohol: Ameisensäure, wenig Trioxymethylen, ferner ca. 72 Proc. H, 20 Proc. CO, 6,5 Proc. CH<sub>4</sub> und Spuren von CO<sub>2</sub>. Bei der Zersetzung von Benzol entweicht wenig Gas, welches noch nicht untersucht wurde. Das Hauptproduct der Reaction ist Diphenyl; daneben entstehen geringe Mengen eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Diphenylbenzol. Anilin färbt sich unter Ammoniakabspaltung und geringer Gasentwicklung dunkel; es konnten Diphenylamin und Carbazol isolirt werden. Nitrobenzol zersetzt sich unter Dunkelfärbung und reichlicher Entwicklung von NO. Gleichzeitig entsteht ein fester, noch nicht genügend charakterisirter Körper. (D.chem.Ges.Ber.1901.34,915.) β

### Ueber die elektrochemische Reduction aromatischer Mononitrokörper zu Aminen.

Von K. Elbs und F. Silbermann.

Bei früheren Versuchen hatte Elbs<sup>16)</sup> gefunden, dass aus Nitrobenzol in saurer Lösung unter sonst gleichen Umständen bei Elektrolyse mit einer Kathode aus Blei weit mehr Anilin entsteht, als bei einer solchen aus Platin. Indem aber der Zweck jener Versuche die Gewinnung von *p*-Aminophenol gewesen war, war Eisessig als Lösungsmittel für Nitrobenzol und Schwefelsäure verwendet worden. Zur Gewinnung von Anilin, worauf es bei den in Rede stehenden Versuchen ankam, musste an dessen Stelle Alkohol treten. Bei Anwendung von Nitrobenzol, *o*-, *p*-, und *m*-Nitrotoluol war das Versuchsergebniss ein durchaus befriedigendes, die Ausbeute betrug 86—87, statt der berechneten 90 Proc. Das Verfahren dürfte also für die präparative Darstellung des Anilins und seiner nächsten Homologen den einfachsten Weg darstellen. (Ztschr. Elektrochem. 1901. 7, 589.) d

### Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins.

Von W. Löb.

Die Arbeit, welche die Fortsetzung einer früheren des Verf.<sup>17)</sup> über denselben Gegenstand bildet, hat zum Zweck die Darstellung des Ben-

<sup>14)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 39.

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 272.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1896. 20, 60. <sup>17)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 380.



zidins durch elektrolytische Reduction des Azoxybenzols und Azobenzols; wenn beide in wässrigen Säuren suspendirt sind. Um die hierfür notwendige Potentialdifferenz zu erhalten, erwies es sich als zweckmässig, Zinnkathoden zu verwenden oder eine unangreifbare Kathode bei Zusatz eines Zinnsalzes zum Elektrolyten. Als solche zeigten sich Platin oder Nickel brauchbar. Letzteres wurde in Drahtnetzform benutzt und befand sich in dem meist aus Azoxybenzol und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür bestehenden Elektrolyten. Doch musste das Nickel sehr rein sein, wenn es sich nicht lösen sollte. Die Anode bestand aus einer Platindrahtspirale. Kathoden- und Anodenflüssigkeit waren in Thoncyllinder gefüllt, welche in einem grösseren Gefäss mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder Salzlösungen sich befand. Die ausgeführten Versuche erstreckten sich auf die Feststellung des Einflusses der Salzsäure- und Zinnchlorür-Concentration des Elektrolyten, der Aenderungen der Ausbeute, die eintraten, wenn die Salzsäure durch Schwefelsäure in verschiedenen Mengen oder die Kathoden durch solche aus anderem Material unter Zusatz verschiedener Metallsalze ersetzt wurden. (*Ztschr. Elektrochem. 1901. 7, 597.*) *d*

### Der Edison-Accumulator.

Von R. Gahl.

Vor Kurzem hat sich Edison einen Kupfer-Cadmium-Sammler in England patentiren lassen. Mit einem solchen hatte Verf. bereits früher Versuche angestellt, indem er als Elektrolyten Kalilauge benutzte, hat aber gefunden, dass die elektromotorische Kraft dieser Combination so gering ist, dass mindestens fünf solcher Elemente erforderlich sind, um einen Bleisammler zu ersetzen. Daraus ergibt sich, dass sich eine Gewichtsverminderung für transportable Sammler durch ihn nicht erreichen lässt. (*Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. 1901. 19, 205.*) *d*

Ueber pyrochemische Daniellketten. Von R. Suchy. (*Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 27, 152.*)

Galvanische Batterie mit innerer Heizung. Von W. S. Rawson. (*Elektrochem. Ztschr. 1901. 8, 25.*)

Ueber das Bleilöthen mit comprimirtem Wasserstoff bezw. Sauerstoff. Von M. U. Schoop. (*Oesterr. Ztschr. Elektrotechn. 1901. 19, 224.*)

Theorie der Maschine von Wimshurst ohne Sectoren. Von Bordier. (*L'Électricien 1901. 21, 294.*)

Herstellung des Phosphors im elektrischen Ofen. (*L'Ind. électrochim. 1901. 5, 19.*)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Kaliumplatinchlorür in Lösung.

Von Alexander Mackie.

Kaliumplatinchlorür ist in Lösung gut haltbar, sofern reines Wasser dazu verwendet wird; benutzt man zur Lösung aber gewöhnliches Leitungswasser, so kommt es oft vor, dass sich das Salz zersetzt, und die Lösung ist dann in Folge des sich bildenden Niederschlages von Platin in unlöslicher Form für photographische Zwecke unbrauchbar. Um dies zu vermeiden, braucht man nur die Lösung etwas anzusäuern. Bei einer Lösung von 1 g Kaliumplatinchlorür in 60 ccm Wasser genügt ein Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure. Wenn sich bereits ein Niederschlag gebildet hatte, wird er meist durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einigen Tagen wieder gelöst. Dieser Säurezusatz scheint nicht zu stören, wenn die Kaliumplatinchlorürlösung zur Bereitung des gewöhnlichen sauren Tonbades verwendet wird. (*Brit. Journ. Phot. 1901. 48, 264.*) *f*

### Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf sehr feinkörnige Gelatine-Emulsions-Silberbilder.

Von E. Valenta.

Verf. machte die Beobachtung, dass verdünntes Schwefelammonium auf photographische Bilder, die auf Chlorsilberentwicklungsplatten, auf Chlorocitrat-Gelatineemulsionsschichten, wie sie für Copirzwecke verwendet werden, sowie auf sogenannten „kornlosen“ Bromsilberemulsionsplatten, die zur directen Farbenphotographie (nach Lippmann) dienen, hergestellt worden sind, ausbleichend wirkt, während es auf Bilder, welche mit gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatten, sowie auf Silberbilder, die mittels des nassen Collodiumverfahrens etc. angefertigt wurden, nicht schwächend einwirkt. Da alle Bilder der ersteren Art sehr feines Korn besitzen, so scheint die Ursache des Ausbleichens mit der Korngrösse des Silberbildes in einem gewissen Zusammenhang zu stehen. Diese Ansicht findet eine weitere Bestätigung durch das Verhalten des aus Silberhalogenen mittels starker Reduktionsmittel abgeschiedenen Silbers und durch dasjenige von sogen. „colloidalem“ Silber gegen Schwefelammonium. Das erstere nimmt, mit Schwefelammonium behandelt, eine dunklere Färbung durch Bildung von Schwefelsilber an, während eine Flüssigkeit, welche das Silber im Zustande feinsten Vertheilung als „colloidales“ Silber enthält, bei Zutritt von Schwefelammonium sofort eine hellere Farbe annimmt. Weitere Versuche über den Vorgang des Ausbleichens der Silberbilder liessen erkennen, dass das in der Schicht der ausfixirten Platte vorhandene Silber nach der Behandlung mit Schwefel-

ammonium in derselben noch anwesend ist, dass man es daher nicht mit einem eigentlichen Abschwächungsprocess im Sinne des Photographen zu thun hat, sondern mit einem Ausbleichen des Bildes in Folge einer chemischen Veränderung des Silbers, wobei eine heller gefärbte, unlösliche Silberverbindung entstanden ist. Bezüglich der Art dieser Veränderung ergaben die Versuche des Verf., dass es sich hierbei um eine Schwefelverbindung des Silbers handelt, und zwar um eine solche, welche weniger gefärbt ist als das normale Schwefelsilber  $Ag_2S$ , das bei der Behandlung grobkörniger Silberbilder mit Schwefelammonium entsteht. Die noch fernerhin vom Verf. zu dem Zwecke angestellten Versuche, um zu ermitteln, welche Verbindung des Schwefels mit Silber als Ursache des Ausbleichens der feinkörnigen Silberbilder bei Zutritt von Schwefelammonium zu betrachten ist, liessen darauf schliessen, dass bei längerer Einwirkung von Schwefelammonium auf Bilder der genannten Art eine schwefelreichere Verbindung entsteht, als das normale Schwefelsilber. (*Phot. Corr. 1901. 38, 302.*) *f*

### Cellulosetetracetat als Ersatz für Collodiumwolle bei Bereitung von Chlorocitrat-Emulsionen.

Von E. Valenta.

Verf. stellte mit dem Cellulosetetracetat  $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_5$  der Firma Gebrüder Kolker-Breslau Versuche zur Herstellung von Emulsionen für photographische Copirpapiere an. Das Präparat löst sich leicht in Chloroform, in Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Eisessig. In Aceton ist dasselbe zwar unlöslich, doch lässt sich eine Lösung des Präparates in Chloroform mit Aceton verdünnen. Eine derartig verdünnte Lösung verträgt Alkoholzusatz bis zu einem gewissen Grade, ohne dass derselbe Ausscheidung des gelösten Acetates hervorruft. Die mit Aceton verdünnte Lösung des Tetracetates in Chloroform hinterlässt, in dünner Schicht auf Glas aufgetragen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein zähes Häutchen, das sich einem Collodiumhäutchen gegenüber durch grössere Härte und Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Die vom Verf. bisher durchgeführten Versuche zeigten, dass die Möglichkeit, Emulsionscopirpapier von sehr guten Eigenschaften mit Cellulosetetracetat zu erzeugen, nicht ausgeschlossen ist. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Papiere zeigten eine sehr gleichmässige, zähe Schicht, welche die gebräuchlichen Bäder leicht eindringen lässt und dabei fest an der Unterlage haftet. Die Empfindlichkeit und Gradation dieser Papiere lässt nichts zu wünschen übrig. Die Versuche des Verf. sind noch nicht zum Abschluss gelangt. (*Phot. Corr. 1901. 38, 305.*) *f*

Wirkung des Lichtes auf Lösungen von Bleiacetat. Von Giustino Castelfranco. (*Progresso fot. 1901. 8, 58.*)

Ueber die Anwendung des Martens'schen Polarisationsphotometers in der Spectroskopie. Von Albert Hofmann. (*Phot. Corr. 1901. 38, 295.*)

## 17. Gewerbliche Mittheilungen.

### Kunst-Granit.

Die Reconstructed Granite Company, New York, stellt jetzt künstlich Granitgegenstände verschiedener Form her, deren Substanz natürlicher Granit ist. Letzterer wird zerkleinert und unter Druck und Hitze (*und was für Bindemittel?*) in beliebige Formen gebracht. Früher stellte man nur ornamentale Gegenstände her, die Masse war aber auch vorzüglich geeignet für elektrische Isolationen. Neuerdings soll das Material zur Auskleidung der Bleichapparate für Cellulose benutzt werden. Auch für andere chemische Zwecke würde das Material sich eignen, da es weder von Säure, noch von Chlor angegriffen werden soll. (*Eng. and Min. Journ. 1901. 71, 526.*) *u*

### Gepresster Torf.

Von E. Svedmark.

Eine Actiengesellschaft in Schweden hat Torf-Briquettes von folgender Zusammensetzung hergestellt: 3 Proc. Wasser, 9,30 Proc. nicht brennbare Gase, 42,60 Proc. brennbare Gase, 42,20 Proc. Kohle und 2,90 Proc. Asche. Die Wärmecapazität dieser Briquettes war 6500 c, also ungefähr wie gewöhnliche Kohlen. In Verbindung hiermit kann erwähnt werden, dass Schweden — nach einer annähernden Berechnung — in den Mooren des Landes ca. 750 Mill. t Torf besitzt. (*Teknisk Tidsskrift 1901. 31, 78.*) *h*

### Neues Verfahren zum Färben plastischer Massen.

Von L. Vanino.

Die gewöhnliche Art, Gypsstatuen ihr kaltes Aeussere zu nehmen und ihnen die Vornehmheit einer antiken Bronzemasse zu verleihen, besteht im Ueberstreichen der Figuren mit Farbe, wodurch jedoch die feineren Conturen beeinflusst werden. Das neue Verfahren des Verf. besteht darin, die Farbe durch einen Reduktionsprocess in der Masse zu erzeugen, indem man die Metalle im elementaren Zustande in Gyps abscheidet. Verrührt man z. B. gebrannten Gyps mit formaldehydhaltigem Wasser und etwas Alkali und giebt die zur Erhärtung nöthige Wassermenge hinzu, welche ein reducirtes Metallsalz gelöst enthält, so erhält man eine vollkommen gleichmässig gefärbte Gypsmasse. Um rothe oder kupferfarbene, schwarze oder bronzefarbene Töne zu erzielen, lassen sich Gold-, Kupfer- oder Silbersalze, Wismuth- bezw. Bleisalze einzeln oder gemischt benutzen. (*Pharm. Central-H. 1901. 42, 263.*) *s*