

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 11. Januar 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 4.)

No. 2. Jahrgang XXVI.

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 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Ueber radioactive Stoffe.

Von K. A. Hofmann und E. Strauss.

Die Verf. erwidern auf die Ausführungen Giesel's<sup>1)</sup> über ihre physikalischen Versuche und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen; sie bleiben dabei, dass sie zuerst die Existenz eines dem Blei nahe stehenden radioactiven Stoffes nachgewiesen haben. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3970.)  $\beta$

### Zur Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes.

Von Karl Auer Freiherr von Welsbach.

Als sich der Erfinder des Gasglühlichtes anfangs der 80er Jahre mit der Chemie der seltenen Erden beschäftigte, fesselte besonders sein Interesse das merkwürdige Verhalten der Erbinerde beim Glühen in der Flamme, da das ausgestrahlte Licht, im Gegensatz zu demjenigen aller anderen Körper, ein grünes ist. Das Spectrum ist kein continuirliches, sondern ein streifenförmiges. Für das spectroscopische Studium gab jedoch die übliche Probe am Platindraht nicht genug Licht her. Verf. kam daher auf den Gedanken, die Erbinsalze von Baumwollgewebe aufzusaugen zu lassen und letzteres dann zu veraschen. An das Gelingen dieses Experimentes knüpfte sich im Weiteren die Erfindung des Glühstrumpfes. Die Idee der Lichterzeugung durch seltene Erden kam jedoch dem Erfinder erst, nachdem er bei seinen fortgesetzten Versuchen mit Hilfe der Aschenskelette im Lanthan einen Körper von grosser Lichtausstrahlung kennen gelernt hatte. Indessen zerfiel der Lanthanoxymantel in wenigen Tagen zu Staub. Durch moleculare Mischung mit Magnesia wurde der erste brauchbare Glühkörper erhalten, vom Nutzeffect etwa des Siemens-Regenerativbrenners (1 H. K. durch 5,4 bis 51. D. Ref.), aber von nur kurzer Brenndauer (70—80 Std.). Durch Zirkonoxymischungen liess sich die Brenndauer bereits auf mehrere hundert Stunden verlängern. Bei Verwendung von Thoroxyd neben den seltenen Erden zeigte sich bereits bei diesen ersten Versuchen das ausserordentliche Ansteigen der Lichtstärke. Ein wirthschaftlicher Erfolg wollte sich jedoch noch nicht einstellen; die einige Jahre lang in Atzgersdorf betriebene Fabrik ging ein. Eine neue Entdeckung des Verf. erweckte wieder anfangs der 90er Jahre das fast erloschene Interesse am Gasglühlicht. Es zeigte sich nämlich, dass thorhaltige Glühkörper um so weniger Licht lieferten, je öfter das Präparat gereinigt war. Der Licht gebende Körper fand sich in der Mutterlauge als das Cer, und es war so der Weg zur synthetischen Herstellung der leuchtkräftigsten Glühkörpergemische vorgezeichnet. Das damals ermittelte günstigste Verhältniss 99 Thoroxyd zu 1 Ceroxyd hat noch heute seine Gültigkeit. — Unerklärlich bleibt nach wie vor die Anregung, welche das an sich nicht leuchtkräftige Cer auf das gleichfalls nur schwach leuchtende Thor zu Gunsten der hohen Leuchtkraft ausübt. Möglicherweise beruht die Erscheinung auf einer im Saum der Bunsenflamme rasch auf einander folgenden Oxydation und Reduction des (in zwei Oxydstufen vorkommenden) Ceroxides, dessen eine Stufe mit dem Thoroxyd eine Verbindung einzugehen in der Lage wäre. Durch die abwechselnde Trennung und Verbindung entstehen moleculare Stösse, welche die Aetherwellen des Lichtes erregen. (Journ. Gasbeleucht. 1901. 44, 661.)

Die Annahme, dass die Flammengase selbst eine Rolle spielen beim Leuchten des Auerstrumpfes, findet eine erste Stütze darin, dass beim Glühen des Erdskeletts im elektrischen Widerstandsofen oder im Tiegel über der Flamme keine besondere Lichtentfaltung bemerkbar wird. Andererseits kann aber auch die neuere Theorie von Nernst und Bose nicht von der Hand gewiesen werden, nach welcher der Auerstrumpf wegen seiner geringen Wärmeemission die Temperatur der Flammengase vollkommener anzunehmen vermag als andere Stoffe, so dass also das lebhaftere Erglühen lediglich eine Folge der starken Erhitzung wäre.  $r$

Ueber die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat. Von Peter Klason und John Köhler. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3946.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Zur Kenntniss des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure.

Von A. Bach.

Zur Erklärung der immer noch räthselhaften Einwirkung von Hydroperoxyd auf Kaliumpermanganat in saurer Lösung stehen zur Zeit zwei Hypothesen einander gegenüber: die Traube'sche, nach welcher die Reduction der Permangansäure auf die leichte Oxydirbarkeit des Wasserstoffs des Hydroperoxyds zurückzuführen sei, und die Berthelot'sche, welche die gleichzeitige Reduction des Hydroperoxyds und der Permangansäure durch die intermediäre Bildung eines unbeständigen Hydrotrioxyds zu erklären sucht. Auf Grund neuerer sowie früherer Versuche, betreffend die Reaction zwischen Hydroperoxyd und Permangansäure, erscheint dem Verf. die Berthelot'sche Hypothese viel rationeller und plausibler als die Traube'sche, trotzdem die Existenz des Hydrotrioxydes noch nicht bewiesen ist. Daher ist die Berthelot'sche der Traube'schen Hypothese vorzuziehen; für elementare Lehrbücher ist aber noch keine von beiden geeignet. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3851.)  $\beta$

### Beiträge zur Kenntniss der Tellursäure.

Von A. Gutbier.

Verf. fasst die gewonnenen Resultate folgendermassen zusammen: 1. Es ist zu empfehlen, das ungarische Rohtellur nicht als solches nach der von Staudenmaier angegebenen Methode<sup>2)</sup> auf Tellursäure zu verarbeiten, sondern das Tellur erst aus dem rohen Producte abzuscheiden. 2. Die Methode, die Tellursäure in Gestalt ihres Baryumsalzes abzuscheiden, ist zu verwerfen. 3. Die von Berzelius beschriebene Säure  $H_2TeO_4$  existirt nicht; sie ist ein Gemenge von  $H_2TeO_6$  mit  $TeO_3$ , öfters mit  $TeO_2$  verunreinigt. 4. Die Tellursäure giebt beim Erhitzen bis auf  $145^\circ$  Wasser ab; der hierbei erreichte Gewichtsverlust entspricht jedoch nicht dem für  $2 H_2O$  berechneten; über diese Temperatur erhitzt, giebt die Säure gleichzeitig mit dem letzten Antheile des Wassers schon Sauerstoff ab und verwandelt sich in das sub 3 beschriebene Gemenge. 5. Die Tellursäure ist dimorph und krystallisirt sowohl nach dem regulären, als auch nach dem hexagonal-rhomboëdrischen Systeme. 6. Aus den angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ist zu entnehmen, dass die Tellursäure eine sehr schwache Säure, d. h. in Lösung nur zum geringsten Theile dissociirt ist; sie steht auf gleicher Stufe mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure; die für die Leitfähigkeit des neutralen Kaliumtellurates gefundenen Zahlenwerthe zeigen ebenfalls einen erheblichen Unterschied von den anderen Säuren der Schwefelgruppe. 7. In ihrem Verhalten bei der Titration mittels Indicatoren ist die Tellursäure ein völliges Analogon der wässrigen Lösung des Schwefeldioxyds. 8. Durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für Tellursäure ist bewiesen worden, dass die Säure ein Nichtelektrolyt ist. 9. Der Tellursäure kommt nicht die Constitutionsformel  $H_2TeO_4 + 2 H_2O$ , sondern die Formel  $H_6TeO_6$  zu, d. h. die beiden Molekeln Wasser sind als Constitutionswasser zu betrachten. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 29, 22.)  $\delta$

### Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.

Von Le Roy W. McCay.

I. Die Bildung der Monosulfoxyarsensäure. Die Monosulfoxyarsensäure wird stets gebildet, wenn Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure einwirkt. Die Säure jedoch ist unbeständig, und bei Mangel an einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff spaltet sie sich zum Theil in arsenige Säure und Schwefel. Die so gebildete arsenige Säure wird dann von Schwefelwasserstoff in Arsentrisulfid verwandelt. Der noch unzersetzte Theil der Säure wird aber unter dem Einfluss des Gases in Arsenpentasulfid übergeführt. Die hierbei eintretenden Reactionen finden einen Ausdruck in folgenden Gleichungen: A. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist langsam bzw. abwechselnd a)  $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$ , b)  $H_3AsO_3S = H_3AsO_3 + S$ , c)  $2 H_3AsO_3 + 3 H_2S = As_2S_3 + 6 H_2O$ . Der unzersetzte Theil der Monosulfoxyarsensäure wird unterdessen in Arsenpentasulfid übergeführt: d)  $2 H_3AsO_3S + 3 H_2S = As_2S_5 + 6 H_2O$ . B. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist rasch und das Gas stets reichlich vorhanden:

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 1895. 10, 189.

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3772; Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 361.

a)  $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$ , b)  $2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$ . Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure bilden sich ausser Monosulfoxyarsensäure deutlich nachweisbare Mengen von Disulfoxyarsensäure:  $H_3AsO_3S + H_2S = H_2AsO_2S_2 + H_2O$ . — II. Die Isolirung der Monosulfoxyarsensäure in Form ihres tertiären Natriumsalzes. Vor etwa 2 Jahren gelang es dem Verf., eine Methode auszuarbeiten<sup>3)</sup>, durch welche man im Stande ist, die Monosulfoxyarsensäure leicht und bequem in Form ihres tertiären Natriumsalzes aus einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure abzuscheiden. Nach vielen Versuchen fand Verf., dass Magnesiumoxyd ein vorzügliches Reagens hierbei bildet. III. Die Bildung und Isolirung der Disulfoxyarsensäure. Behandelt man eine sehr verdünnte Lösung von Arsensäure längere Zeit mit Schwefelwasserstoff, und zwar bis die Arsensäure vollständig oder fast vollständig zersetzt wird, so enthält die von Schwefelwasserstoff befreite und von dem Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit nachweisbare Mengen von Disulfoxyarsensäure. — Ueber die Natur der bei der Einwirkung von starken Säuren auf Lösungen von Disulfoxyarsenaten entstehenden Producte liegen keine näheren Angaben vor. Verf. hat die dabei stattfindenden Reactionen verfolgt; der Stufenverlauf des Vorganges ist noch nicht ganz aufgeklärt. IV. Schlussbetrachtungen. Gemäss dem Gesetze der Reactionsstufen sollte es auch eine Trisulfoxyarsensäure geben, und in der That der Umstand, dass die Disulfoxyarsensäure bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff nicht sogleich, sondern erst nach geraumer Zeit vollständig in Sulfarsensäure bezw. Arsenpentasulfid übergeht, spricht entschieden zu Gunsten der Existenz dieser Säure. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 36.)  $\delta$

### Ueber das Chromichlorid.

Von Paul Rohland.

Zu der unter diesem Titel vom Verf. veröffentlichten Abhandlung<sup>4)</sup> fügt derselbe noch einige Beobachtungen hinzu. Bekanntlich existiren 3 Modificationen des Chromichlorids: a) wasserfreies, violettes; b) wasserhaltiges, violettes; c) wasserhaltiges, grünes. Chromichlorid a) ist in Wasser unter gewöhnlichen Bedingungen des Versuches, Druck und Temperatur betreffend, so gut wie unlöslich; doch giebt es eine Reihe von Substanzen, welche, in grösserer oder kleinerer Menge zugesetzt, das indifferente Verhalten dieses Salzes gegen Wasser aufheben. Diese katalytischen Substanzen sind, so viel bisher bekannt ist, reductiven Charakters und bei Zimmertemperatur schon activ; eine Ausnahme bildet Wasserstoffgas, welches erst bei 90° und darüber „katalytisch“ wirksam ist. Die Beziehung der Metalle zu dem Chromichlorid a) ist die folgende: alle Metalle, mit der alleinigen Ausnahme von Platin und Gold, sind wirksam. Dem Verhalten der Metalle entsprechend können auch Legirungen derselben, z. B. unechtes Blattgold, Neusilber, die Umwandlung des Chromichlorids a) bewirken; dagegen sind metalloide Stoffe, wie Jod, Schwefel, indifferent. Verf. glaubt, die Entscheidung treffen zu können, dass Chromichlorid ausschliesslich als katalytisches Agens bei der Auflösung des violetten Chromichlorids a) angesehen werden muss. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 159.)  $\delta$

### Sulfite und Sulfate des vierwerthigen Vanadins.

Von J. Koppel und E. C. Behrendt.

I. Vanadylsulfid und seine Mischsalze. Es ist den Verf. gelungen, ein Vanadylsulfid und zwei Reihen von Alkalinanadylsulfiten herzustellen. Die letzteren — sie werden von den Verf. als „blaue“ und „grüne“ Salzreihe unterschieden — sind nach dem Schema  $R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 + aq$  bzw.  $R_2O \cdot 2SO_2 \cdot VO_2 + aq$  zusammengesetzt; sie entstehen leicht durch Einwirkung von schwelliger Säure auf Vanadate unter Zusatz verschiedener Mengen von Alkalisulfiten; das einfache Vanadylsulfid dagegen konnte in erheblichen Mengen nur auf Umwegen erhalten werden. Dieser Körper stellte ein dunkelbraunes, mikrokristallinisches Pulver von der Zusammensetzung  $3VO_2 \cdot 2SO_2 + 4,5H_2O$  dar. Ob er als Vanadylsulfid oder als freie vanadylschweflige Säure zu betrachten ist, kann erst die physikalische Untersuchung ergeben. Seiner Zusammensetzung nach ist er die den „blauen“ Alkalinanadylsulfiten zu Grunde liegende freie Säure von der Formel  $H_2O \cdot 2SO_3 \cdot 3VO_2 + 3,5H_2O$ . — II. Verbindungen des vierwerthigen Vanadins mit Schwefelsäure. Einfache Sulfate des Vanadins sind bereits bekannt; die Verf. haben verschiedene Mischsalze des Vanadylsulfates mit Alkalisulfaten, die nach dem Typus  $R_2O \cdot 3SO_3 \cdot 2VO_2 + xH_2O$  zusammengesetzt sind, dargestellt und näher untersucht. Diese Mischsalze sind leicht krystallisirt zu erhalten aus stark schwefelsauren Lösungen bei 100° und oberhalb dieser Temperatur; sie sind ausserordentlich hygroskopisch. Neben diesen Verbindungen scheint noch eine zweite Reihe von der Zusammensetzung  $R_2O \cdot 2SO_3 \cdot VO_2 + aq$  zu existiren; wenigstens ist es den Verf. gelungen, ein Ammoniumsalz  $(NH_4)_2SO_4 \cdot VOSO_4 + 3,5H_2O$  zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3929.)  $\beta$

### Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalle der Ceriumgruppe.

Von H. Behrens.

Die Abhandlung bietet einen Ueberblick über die Kenntnisse der Cermetalle und zerfällt in 6 Abschnitte: 1. Abgrenzung der Gruppe;

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 2473. <sup>4)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 1899. 21, 37.

2. Vorkommen und Abscheidung der Ceritmetalle; 3. Nachweis neben anderen seltenen Metallen; 4. Verhalten zu organischen Säuren; 5. Kritik der üblichen Scheidungsmethoden und 6. Versuche zu wirksamerer Scheidung. — Verf. beschreibt eine Anzahl eigener Versuche, zum Schluss folgenden Versuch, der das beste Resultat in Bezug auf die Scheidung ergeben hat: 10 g gemischter Oxalate wurden zu einer mässig verdünnten Lösung von Chloriden verarbeitet, aus dieser durch Kochen mit Hypochlorit und Acetat das Cerium entfernt, das weiter auf basisches Cerisulfat verarbeitet wurde. Aus dem Filtrat wurden Formiate gefällt, diese geglüht und die Oxyde in Essigsäure gelöst, wobei ein wenig Ceriumdioxid zurückblieb. Die ceriumfreie Lösung wurde mit kleinen Antheilen Natronlauge versetzt, danach jedes Mal geschüttelt und 5 Min. gekocht. Der erste Niederschlag enthielt Neodym und viel Samarium, der zweite fast ausschliesslich Neodym, der dritte Neodym und Praseodym nebst ein wenig Samarium, der vierte fast nur Praseodym, der fünfte Praseodym und Lanthan, der sechste fast ausschliesslich Lanthan. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Arch. néerland. des Sciences exactes et nat.)  $c$

### Eisenchlorürpyridin.

Von P. Pfeiffer.

Da die Glasgefässe, in denen Chromchloridpyridin<sup>5)</sup> dargestellt wurde, häufig sprangen, so sollte ein Eisengefäss verwendet werden. Demgemäss wurde violettes Chromchlorid in einem solchen etwa 2 Tage lang mit Pyridin gekocht; beim Abkühlen der Pyridinlösung erhielt Verf. jedoch statt der erwarteten compacten, blättchenförmigen Krystalle bis centimeterlange, dicke, vollständig durchsichtige Prismen, welche eine mehr grasgrüne Farbe besaßen und beim Zerreiben ein canariengelbes Pulver gaben. Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als violettes Chromchlorid mit käuflichem Pyridin in einem Glasgefäss erhitzt wurde und zwar unter Zusatz von Eisendraht. Wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, liegt in jenem Körper ein Eisenchlorürpyridin vor, dessen Entstehungsweise allerdings nicht vollständig aufgeklärt ist. Wahrscheinlich ist das vom Verf. erhaltene Salz mit dem von Reitzenstein<sup>6)</sup> beschriebenen canariengelben Pulver identisch, welchem die Formel  $FeCl_2 \cdot (C_5H_5N)_3 \cdot (OH)_2$  zuertheilt wird, doch weichen die Analysenresultate von Proben verschiedener Darstellung zu sehr von einander ab, als dass eine bestimmte Formel angegeben werden könnte. Nur so viel wurde sicher festgestellt, dass ein Ferrochlorid-Additionsproduct vorliegt. (Ztschr. anorg. Chem. 1901. 29, 138.)  $\delta$

Die Reaction zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff. Von Adolf Eckstädt. (Ztschr. anorgan. Chem. 1901. 29, 51.)

## 3. Organische Chemie.

### Einwirkung von gasförmiger

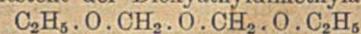
### Chlorwasserstoffsäure auf eine wässrige Lösung von Formaldehyd.

Von H. Coöps.

Sättigt man eine wässrige Lösung von Formaldehyd mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, so entsteht ein Gemenge von Verbindungen aus  $CH_2O$  und  $HCl$ , welche nur Sauerstoffbindungen zeigen und nach der

allgemeinen Formel  $HO \cdot C \begin{matrix} H & H & H & H \\ | & | & | & | \\ [O & C & O & C \dots O & C] \\ | & | & | & | \\ H & H & H & H \end{matrix} \cdot Cl$  zusammengesetzt sind.

Wirkt Aethylalkohol auf das Reaktionsgemisch ein, so bildet sich der Methylendiäthyläther  $CH_2(OC_2H_5)_2$ , welchen man leicht von dem Chlor-methylalkohol und Aethylalkohol unter Abspaltung von Wasser ableiten kann; ausserdem entsteht der Dioxyäthyläther



mit dem spec. Gewicht 0,864, sowie das Aethyltrioxymethylenchlorid  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot Cl$ , dessen spec. Gew. 1,02 beträgt. Erstere Verbindung lässt sich aus dem Körper  $2CH_2O + HCl$  und 2 Mol. Aethylalkohol ableiten, wobei 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Chlorwasserstoff ab-

gespalten werden, und besitzt die Structurformel:  $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{matrix} H & H \\ | & | \\ [O & C & O & C & O & C] \\ | & | \\ H & H \end{matrix} \cdot Cl$

Die Ableitung des Aethyltrioxymethylenchlorids gelingt in analoger Weise aus der Verbindung  $3CH_2O + HCl$  und 1 Mol. Aethylalkohol,

dem Körper kommt daher die Structurformel  $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{matrix} H & H & H \\ | & | & | \\ [O & C & O & C & O & C] \\ | & | & | \\ H & H & H \end{matrix} \cdot Cl$  zu.

Nach Obigem können daher bei der Einwirkung von Salzsäure auf Formaldehyd folgende Körper entstehen:

1.  $HO \cdot CH_2 \cdot Cl$ , d. h. Chlormethylalkohol,
2.  $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot Cl$ , d. h. Oxymethylchloromethyläther,
3.  $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot Cl$ .

Löse kann jedoch den Chlormethylalkohol bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf eine wässrige Lösung von Formaldehyd

<sup>5)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 1900. 24, 282.

<sup>6)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 1898. 18, 284.

weder bei der Destillation, noch bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser erhalten haben. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901. 20, 267.) *st*

**Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Pyrrolin.**

Von G. Ciamician.

Verf. stellt zunächst einige Angaben von Knorr und Rabe<sup>7)</sup> über eine frühere Mittheilung von Ciamician und Dennstedt richtig. Er habe seiner Zeit das Pyrrolin, in höchst umständlicher und mühsamer Weise dargestellt, vollkommen rein in Händen gehabt, wie ja auch aus der Uebereinstimmung der vor fast 20 Jahren ermittelten Eigenschaften des Pyrrolins mit den jetzigen Angaben von Knorr und Rabe hervorgeht. Schliesslich macht Verf. noch einige vorläufige Bemerkungen über die Constitution des Pyrrolins, deren Richtigkeit erst durch Versuche, die im Gange sind, bewiesen werden soll. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3952.) *β*

**Ueber die Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch ein Oxyalkyl in einigen aromatischen Nitrohalogen-Substitutionsproducten.**

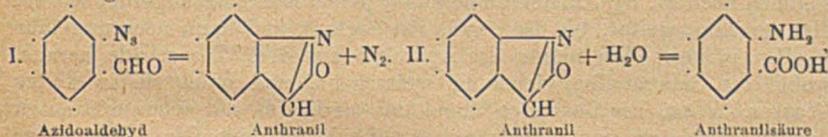
Von P. Lulofs.

Aus den Versuchen des Verf., welcher auf aromatische Nitrohalogen-Substitutionsproducte Natriummethylat und Natriumäthylat unter verschiedenen Bedingungen einwirken liess, ist Folgendes hervorzuheben: Die Substitution des Halogens durch ein Oxyalkyl gelingt bei den Monohalogennitroverbindungen nur in dem Falle, und zwar quantitativ, wenn das Halogenatom in der 1-Stellung steht, und es erfolgt die Substitution rascher durch Oxyäthyl als durch Oxymethyl. Unter den Verbindungen der drei verschiedenen Halogene wird das Chlor am leichtesten und das Jod am schwersten substituiert. Im Vergleich zu der Substitution einer Nitrogruppe in dem *o*- und *p*-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl erfolgt die entsprechende Substitution des Chloratoms in dem Chlordinitrobenzol (-1, 2, 4) beträchtlich schneller. Mit der Abnahme der Concentration einer Lösung steigen die Reactionsconstanten, und es ist die Zunahme bei den Chlorverbindungen grösser als bei den Bromverbindungen, ausserdem ist dieselbe beträchtlicher in einer Lösung von absolutem Aethylalkohol als in Methylalkohol. Die Zunahme ist die gleiche für Mischungen der beiden Alkohole mit Wasser. Bei einem Zusatz von Wasser steigt die Reactionsconstante des Natriummethylates, während diejenige des Natriumäthylates fällt. Der Einfluss eines Wasserzusatzes auf die Constanten macht sich bei dem Chlordinitrobenzol bemerkbarer als bei der entsprechenden Jodverbindung. Fügt man ein Salz mit gleichen Ionen (Bromnatrium) zu der Lösung, so fallen die Reactionsconstanten ebenfalls, und zwar in höherem Maasse bei Lösungen von verdünntem als von absolutem Alkohol. Der Temperaturcoefficient betrug bei dem Natriumäthylat und dem Chlordinitrobenzol 1,28, bei dem Bromdinitrobenzol 1,41. In dem *p*-Nitrobenzylchlorid wird das Chlor rascher als bei der entsprechenden ortho-Verbindung substituiert. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901. 20, 292.) *st*

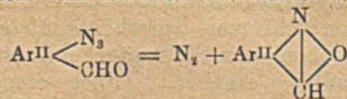
**Umwandlung der Orthoazidobenzaldehyde in Anthranile.**

Von Eug. Bamberger und Ed. Demuth.

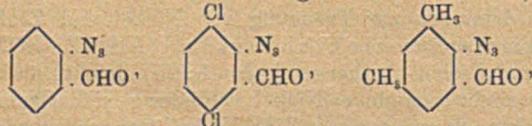
Wie die Verf. unlängst mitgetheilt haben, verwandeln sich Orthoazidobenzaldehyde beim Erwärmen mit heissen Aetzlaugen unter Entwicklung elementaren Stickstoffs in Anthranilsäuren. Dieser Vorgang ist zerlegbar in zwei Phasen:



von denen die zweite — Hydratation der Anthranile zu Anthranilsäuren unter Einwirkung von Alkalien — längst bekannt ist. Die erste Phase, der Zerfall der Orthoazidobenzaldehyde in elementaren Stickstoff und Anthranile ist von den Verf. kürzlich beobachtet worden. Die Reaction



vollzieht sich beim Erhitzen der Orthoazidoaldehyde mit destillirtem Wasser und scheint der ganzen Körperklasse eigenthümlich zu sein; die Verf. haben sie bei allen bisher dargestellten Vertretern, nämlich bei



verwirklichen können. Offenbar bildet sich zuerst der Molekelrest: Nc1ccc(O)cc1 welcher sich dann durch Umlagerung in das Anthranil intramoleculär absättigt. Wie die Verf. am Orthoazidobenzaldehyd zeigen, lässt sich die Anthranilbildung auch lediglich durch Temperaturerhöhung (Erhitzen der trockenen Krystalle bis zur andauernden Stickstoffentwicklung) herbeiführen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3874.) *β*

<sup>7)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3491; Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 352.

**Ueber die Constitution des Anthranils.**

Von Eug. Bamberger und Ed. Demuth.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil entstehen folgende Substanzen: 1. *o*-Amidobenzaldoxim C6H4(NH2)C=O.N.OH, 2. *o*-Nitrobenzaldoxim C6H4(NO2)C=O.N.OH, 3. *o*-Azoxybenzaldoxim C6H4(N2O)C=O.N.OH

4. Benzaldoxim C6H5.C=O.N.OH, 5. *o*-Azidobenzaldoxim C6H4(N2)C=O.N.OH. Das Hydroxylamin übt also auf das Anthranil (ähnlich wie auf Pyrrol) eine ringsprengende Wirkung aus und verwandelt dasselbe in verschiedenartig substituirte Benzaldehyde, welche durch weitere Hydroxylamineinwirkung oximirt werden. Der Aldehydcharakter, obwohl dem Anthranil als solchem nicht eigenthümlich, ist gewissermassen latent und tritt dem Hydroxylamin gegenüber in die Erscheinung. Die That-

sache findet in der Formel C6H4(N)C=O einen klaren und zweckmässigen

Ausdruck. — Bei obiger Reaction entsteht nun als Zwischenproduct durch Hydratation Aldehydophenylhydroxylamin, welches (bezw. dessen Oxim) die Verf. auch isoliren konnten: C6H4(N)C=O + H2O = C6H4(N)C(OH)N.OH

Durch die Entdeckung des oximirtten Aldehydophenylhydroxylamins und seiner nahen Beziehungen zum Anthranil ist dem von Friedländer

vermuthungsweise aufgestellten Anthranilsymbol C6H4(N)C=O eine

directe experimentelle Grundlage gegeben. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4015.) *β*

**Bimoleculares Cumaron.**

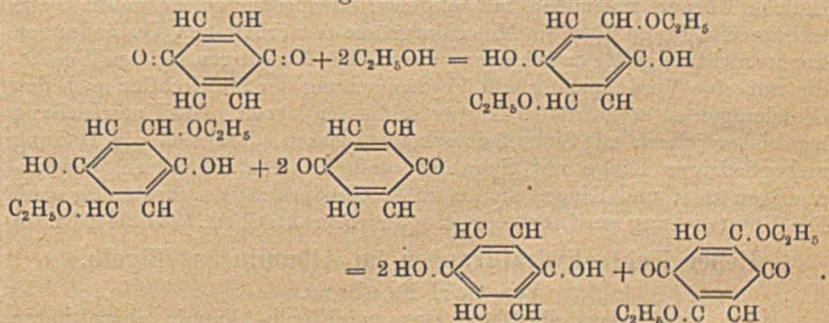
Von J. Boes.

Beim Destilliren des polymeren (4-molecularen) Cumarons bei 20 mm Druck wurde in dem Fractionsantheil von 230—240° bimoleculares Cumaron (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>2</sub> vom Moleculargewicht 236 erhalten. Gegen Alkalien und Halogenwasserstoff ist es indifferent, mit Salpetersäure liefert es gelbe Nitroderivate; Halogen wird nicht addirt. Das bimoleculaire Cumaron krystallisirt bei 99°, löst sich in Schwefelsäure mit schön carminrother Farbe und geht bei der trockenen Destillation unter normalem Druck in die monomere Form über. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 14.) *s*

**Ueber die Anlagerung einiger Alkohole an Chinon.**

Von E. Knoevenagel und C. Büchel.

Verschiedene primäre Alkohole lagern sich, wenn sie mit Chinon bei Gegenwart von Chlorzink erhitzt werden, an das Chinon an unter gleichzeitig verlaufender Oxydation. Die Reaction geht beim Aethylalkohol wahrscheinlich in folgenden Phasen vor sich:



Neben Hydrochinon entsteht also 2,5-Diäthoxy-1,4-chinon, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Mit Methylalkohol und Propylalkohol reagirt das Chinon in analoger Weise unter Bildung von 2,5-Dimethoxy- bzw. Dipropoxy-1,4-chinon. Mit Isobutylalkohol und Gährungsamylalkohol tritt, wenn auch bedeutend träger, eine Reaction ein, dagegen verhalten sich Isopropylalkohol, Trimethylcarbinol und Amylenhydrat unter den angeführten Versuchsbedingungen gegen Chinon ganz indifferent. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3993.) *β*

**Ueber Biphenylderivate.**

Von E. Börnstein.

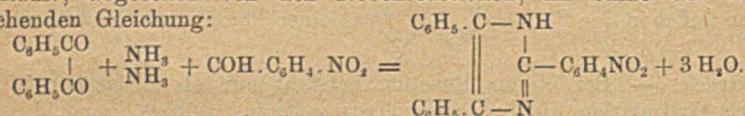
Verf. hat in dem Cupronatriumthiosulfat, Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, welches durch Vermischen von Kupfersulfatlösung mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung entsteht, eine lösliche, Schwefel gut abgebende Substanz gefunden. Bei der Einwirkung desselben auf eine neutrale Lösung von salzsaurem Diazobenzol entstand das gewünschte Phenylsulfid, als Nebenproduct fand sich eine feste, krystallisirte Substanz, die sich bei der Untersuchung als das Benzolazobiphenyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Schmelzp. 149,5°), erwies. Das Eintreten dieser Vereinigung von 2 Phenylresten durch Thiosulfat bei Gegenwart von Cuproverbindungen dürfte sich allein auf das Anilin beschränken; wenigstens

konnte sie bei anderen analogen Aminen nicht beobachtet werden, denn *p*- und *o*-Toluidin sowohl, wie Sulfanilsäure geben bei der gleichen Behandlung nur die entsprechenden Sulfide, aus  $\alpha$ -Naphthylamin aber entstand — ebenso wie durch gelbes Blutlaugensalz nach Locher's Beobachtung —  $\alpha$ -Azonaphthalin. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3968.)  $\beta$

#### Ueber Amidolophine.

Von J. Troeger.

Es wurde der Versuch gemacht, ob sich nicht durch Einführung einer Amidogruppe in das Lophin:  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$  der basische Charakter erhöhen liesse. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Verfahren von Japp der Weg der Synthese eingeschlagen. Zunächst wurde aus der 3 Nitrobenzaldehyden, Ammoniak und Benzil die Darstellung der 3 Nitrolophine versucht, um dann von diesen durch Reduction zu den entsprechenden Amidolophinen zu gelangen. Die Umsetzung verläuft, abgesehen von den Nebenreactionen, im Sinne der nachstehenden Gleichung:



In allen 3 Fällen gelang die Isolirung der Amidolophine, die einen ausgesprochenen Alkaloid-Charakter besitzen. Dies äussert sich in ihrem Verhalten gegenüber den üblichen Alkaloidreagentien und in der leichten Bildung der sauren Chlorhydrate. Die Basen zeigen grosse Neigung, sich zu oxydiren, weshalb man sie nie aus ihren wässrigen Lösungen durch Ammoniak ausfällen kann, ohne dass eine partielle Oxydation der Base unter Dunkelfärbung auftritt. (Journ. prakt. Chem. 1901. 64, 530.)  $\delta$

#### Zur Kenntniss mehrgliedriger heterocyclischer Verbindungen. (1. Mittheilung.)

Von A. Kötz und Otto Sevin.

Um einen Beitrag zur Kenntniss der sieben-, acht- und mehrgliedrigen heterocyclischen Verbindungen zu liefern, haben die Verf. solche Reactionen in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen, die zu Körpern führen, deren ringförmiges Atomgerüst ausser Kohlenstoffatomen Schwefelatome als Glieder aufweist. Die Verf. haben verschiedene Methoden in Anwendung gebracht, die zur Verbindung von Schwefel- und Kohlenstoffatomen zu ringförmigen Gebilden dienen können. Betreffs ihrer Untersuchungen über sieben- und mehrgliedrige Ringe mit Schwefel- und Kohlenstoffgliedern erwähnen die Verf., dass sie als Ausgangsmaterial die von ihnen dargestellten Xylylsulphydrate, (*o*-, *m*-, *p*-)  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{SH} \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$  benutzten. Die Oxydationsversuche, aus den Sulphydraten zu Sulfiden zu gelangen, und die Reactionen zwischen den Natriumsalzen und den Dibromiden (oder Dichloriden oder Dijodiden) der Formel  $\begin{array}{l} Br \\ | \\ Br \end{array} (CH_2)_x$  liessen sich beim Einhalten besonderer Bedingungen bewerkstelligen; die Reindarstellung der Reactionsproducte war bisweilen mit Schwierigkeiten verbunden, da öfter amorphe, in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Körper zusammen mit öligen Nebenproducten auftraten. Die interessante Frage über die Moleculargrösse der erhaltenen Verbindungen konnte nicht endgültig entschieden werden. Die Messungen ergaben Werthe, die auf eine Verdoppelung und Verdreifachung der Molekel der nach den Gleichungen zu erwartenden Körper schliessen lassen. Die Untersuchung hat bisher jedoch mit Sicherheit erkennen lassen, dass sich die Bildung mehrgliedriger Ringe mit Schwefel- und Kohlenstoffgliedern bewerkstelligen lässt und Ringe, die bis zu 42 Gliedern zählen, beständig sind. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Journ. prakt. Chem. 1901. 64, 518.)  $\delta$

#### Ueber Kohlenhydratgruppen im Albumin aus Eigelb.

Von Carl Neuberg.

Verf. zeigt, dass ein Theil des aus Eigelb-Albumin abspaltbaren Zuckers als Chitosamin liefernde Gruppe vorhanden ist. Ausserdem konnte noch die Anwesenheit einer zweiten Substanz aus der Kohlenhydratreihe (wahrscheinlich *d*-Zuckersäure) beobachtet werden, die im Hinblick auf die von F. Hofmeister und seinen Schülern angenommene Existenz eines „zweiten Kohlenhydrat-Complexes“ in einzelnen Albuminen Beachtung verdient. In welcher Form der Zuckersäure liefernde Complex im ursprünglichen Proteinkörper vorhanden ist, lässt sich nicht unterscheiden. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3963.)  $\beta$

Ein Beitrag zur Kenntniss der Synthese von cyclischen tertiären Alkoholen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen. Von N. Zelinsky. Hierüber wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung“ <sup>8)</sup> berichtet. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3950.)

Ueber 4,6-Dimethylpyrimidin. Von St. Angerstein. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3956.)

Ueber einige neue Condensationsreactionen der Diketone. Von Theodor Posner. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3973.)

Ueber tertiäre und quaternäre Tetrahydroisochinolinbasen, ein Beitrag zur Stereochemie des Stickstoffs. Von E. Wedekind und R. Oechslen. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3986.)

Ueber einige Phenanthreenderivate. Von R. Pschorr. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3998.)

Zur Kenntniss des Isatins. (9. Mittheil.) Von J. Buraczewski und L. Marchlewski. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4008.)

Zur Kenntniss der Substitutionsvorgänge in der Fettreihe. Von Arthur Michael. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 4028.)

Cyanhydroxypyridinderivate aus Diacetonitril. Neue Derivate des  $\psi$ -Lutidostyrls. Von J. Moir. (Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 100.)

Ueber Derivate des *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamins. Von R. Gnehm und Ed. A. Rübel. (Journ. prakt. Chem. 1901. 64, 497.)

Ueber das Allylmethylphenylcarbinol. Von Alex. Arbusoff. (Journ. prakt. Chem. 1901. 64, 546.)

Ueber die Allylmethylbutylcarbinole mit normalem und secundärem Butylradical. Von Const. Talieff. (Journ. prakt. Chem. 1901. 64, 555.)

Zur Frage der spontanen Umwandlung des Atroscin-Hesse in *i*-Scopolamin-Schmidt. Von H. Kunz-Krause. (Journ. prakt. Chem. 1901. 64, 569.)

#### 4. Analytische Chemie.

##### Die Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium von hohem Gehalt mittels Natriumperoxyds. Von C. Ramorino.

Verf. mischt 0,5 g gut pulverisirtes Ferrosilicium in einem Platintiegel mit 10 g eines innigen Gemenges aus Natrium- und Kaliumcarbonat (nach Fresenius'scher Vorschrift) nebst 1 g Natriumperoxyd als Pulver. Man erhitzt langsam über der Flamme, um jedes Herausschleudern der Masse zu vermeiden. Die Zersetzung ist in kurzer Zeit vollkommen beendet. Man lässt auf einer polirten Stahlplatte abkühlen, behandelt die Masse hierauf in einer Porzellanschale mit siedendem Wasser und danach mit verdünnter Salzsäure. Den Platintiegel wäscht man gut aus, trocknet ihn auf dem Wasserbade, nach Zugabe von 10 ccm Salpetersäure und 2 g Kaliumchlorat. Man erhitzt schliesslich im Trockenschrank bei 110° C., nimmt mit 20 ccm reiner Salzsäure und 200 ccm destillirtem Wasser auf, lässt kochen, saugt an der Pumpe ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Hierauf trocknet man und glüht im Platintiegel in der Muffel. So erhält man vollkommen weisse Kieselsäure:  $SiO_2 \times 0,46667 = Si$ . In dem Filtrat kann man das Mangan nach der volumetrischen Methode mit Zinkoxyd und Permanganat bestimmen, ferner den Schwefel mit einer Baryumchloridlösung. (Monit. scient. 1902. 4. Sér. 16, 18.)  $\gamma$

##### Ammoniumpersulfat als Ersatz für Bleiperoxyd bei der colorimetrischen Bestimmung des Mangans. Von Harry E. Walters.

Nach verschiedenen Versuchen, das Ammoniumpersulfat an Stelle des Bleiperoxydes bei der Bestimmung von Mangan zu benutzen, gelangte Verf. zur Annahme folgender Methode: Je 0,2 g des Probestahles und eines Standard-Stahles von bekanntem Mangangehalt wurden in geeigneten Proberöhrchen abgewogen und zu jeder Probe 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20 hinzugegeben. Die Röhrchen wurden in ein Wasserbad gestellt und bis zur Lösung des Inhaltes und bis zur Vertreibung aller Salpetersäuredämpfe erhitzt. Darauf wurden 15 ccm einer Silbernitratlösung = 0,02 g  $AgNO_3$  (1,33 g Salz auf 1 l Wasser) in die im Wasserbade stehenden Röhrchen gegeben, worauf sogleich noch ca. 1 g Ammoniumpersulfat jedem Röhrchen zugefügt wurde. Man erwärmt weiter, bis die Oxydation beginnt, und dann noch ungefähr  $\frac{1}{2}$  Min. länger. Man nimmt die Röhrchen aus dem Wasserbade heraus, wobei die Sauerstoffentwicklung weitergeht, und stellt sie in kaltes Wasser. Wenn die Lösungen abgekühlt sind, was nur wenige Minuten dauert, vergleicht man sie wie gewöhnlich mit einander. Wenn der Mangangehalt hoch ist (0,75 Proc. und mehr), so nimmt man 0,1 g von der Probe. — Bei Roheisen und Hochofenschlacken verfährt man ebenso wie bei Stahl, bis die benutzte Probe gelöst ist, wobei die Schlacken vor der Zugabe der Säure angefeuchtet, nach der Lösung filtrirt werden müssen. Das Silber wäscht man danach mit 15 ccm der Silbernitratlösung und fährt, wie oben beim Stahl angegeben ist, fort. Die Methode hat stets gute Resultate ergeben. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Proceedings of Eng. Soc. of Western Pennsylv., October 1901.)  $c$

##### Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink.

Von Arthur Rosenheim und Ernst Huldshinsky.

Die Verf. benutzen zur Trennung von Nickel und Zink die Eigenschaft des Ammoniumzinkrhodanids,  $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 + 4H_2O$ , in einem Amylalkohol-Aethergemisch (1:25) leicht löslich zu sein, während die nicht complexe Nickelverbindung sich darin nicht löst. Die zur Trockne eingedampften Zink-Nickellösungen wurden unter Zusatz von 12 g Ammoniumrhodanid mit höchstens 50 ccm Wasser aufgenommen und dann im Rothe'schen Apparate mit dem Extractions-gemisch (1 Vol. Amylalkohol : 25 Vol. Aethyläther) mehrfach ausgeschüttelt. Alsdann wurde von der Zinklösung das Extractions-gemisch abdestillirt, der Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen, in einer Porzellanschale das Zink durch Natriumcarbonat gefällt und nach dem Filtriren in üblicher Weise als Zinkoxyd zur Wägung gebracht. Die wässrige Nickelsalzlösung wurde eingedampft, der trockene Rückstand erst auf

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 1130.

dem Einbrenner, dann auf dem Sechsbrenner zur Zersetzung des Ammoniumrhodanides kurze Zeit gegläht, alsdann das Nickel durch verdünnte Salpetersäure extrahirt und die Nickellösung nach Neutralisation und Ueberführung in das Ammoniumdoppeloalat elektrolysiert<sup>9)</sup>. Die erhaltenen Werthe sind sehr genau. — Bei der Anwendung der Methode für technische Zwecke ist die vollständige Abwesenheit von Salpetersäure von grosser Wichtigkeit. (D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3913.)  $\beta$

### Trockene Probe für (gold- und silberhaltige) Zinkniederschläge.

Von Charles Fulton und Charles Crawford.

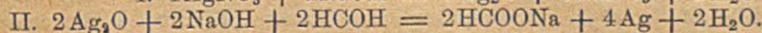
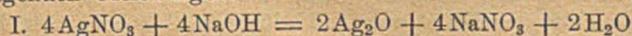
Das Probiren zinkhaltiger Materialien giebt in Folge der Edelmetallverluste meist ungleiche Resultate. Die Verf. versuchten die verschiedensten Methoden. Die Ansiedeprobe ist ungenügend, die Resultate sind sehr niedrig in Folge von Verlusten durch Verflüchtigung und Verschlackung. Die Tiegelmethode giebt die höchsten Durchschnittsresultate (nach der Correction für Verschlackung) für das Gold, nicht aber für Silber. Dabei zeigte sich, dass der Edelmetallverlust durch Verschlackung sehr stark variiert, trotz Einhaltung gleicher Bedingungen. Die beste Vorschrift für die Tiegelprobe sind 1—10 Probirtonnen Zinkmaterial, 70 g Glätte, 5 g Soda, 1 g Flussspath, 5 g Quarz und 2 g Borax. — Ebenso wurden combinirte Methoden probirt: Man kochte die Niederschläge mit Salpetersäure aus, fällte mit Kochsalz das Silber aus der Lösung und setzte Bleiacetat und Schwefelsäure zu. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde angesotten. Die Resultate für Gold waren viel zu niedrig, die für Silber dagegen höher als bei der Tiegelprobe. Gold hatte sich nämlich, wie sich zeigen liess, in der Salpetersäure gelöst. Man benutzte dann Schwefelsäure: 1—10 Probirtonnen Niederschläge wurden mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser erhitzt, 1 Stunde gekocht, abgekühlt, auf 100 ccm verdünnt, 75 ccm Steinsalzlösung und 20 ccm Bleiacetatlösung hinzugesetzt, der Niederschlag 1 Std. absitzen gelassen, filtrirt und getrocknet. Das verbrannte Filter und der Rückstand wurden mit 30—40 g Blei angesotten und abgetrieben. Die Resultate sind gut und sehr gleichmässig. Der Goldgehalt wird etwas niedriger gefunden als bei der Tiegelprobe, der Silbergehalt aber höher. Die Schlackenverluste sind relativ klein. Die Verf. empfehlen aber letztere Methode, wobei besonders darauf zu achten ist, dass die Schwefelsäure frei von Salpetersäure ist, oder die Tiegelprobe. Am sichersten geht man, wenn man bei letzterer Probe Schlacke und Cupellen nachprobirt und die Correction dem ursprünglichen Werthe zufügt. (Eng. and Mining Journ. 1901. 72, 813.)  $u$

### Gewichtsanalytische

#### Bestimmung des Formaldehyds mittels Silbernitrat.

Von L. Vanino.

Versetzt man eine Formaldehydlösung mit Silbernitrat und Natronlauge, so scheidet sich metallisches Silber und Silberoxyd ab; wird die Mischung mit Essigsäure behandelt, so geht das Silberoxyd in Lösung, und man kann aus dem Gewicht des ungelöst zurückbleibenden elementaren Silbers den Formaldehyd berechnen. Bei der Ausführung der Bestimmung wird eine wässrige, etwa 2 g Silbernitrat enthaltende Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und sofort unter Umrühren mit 5 ccm der etwa auf das 11-fache verdünnten käuflichen Formaldehydlösung versetzt. Nachdem die Mischung etwa  $\frac{1}{4}$  Std. vor Licht geschützt gestanden hat, giesst man die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit auf ein gewogenes Filter und digerirt den Niederschlag 3—4 mal mit 5-proc. Essigsäure; alsdann wird das metallische Silber abfiltrirt, mit Wasser, welches mit Essigsäure schwach angesäuert ist, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Die Umsetzung des Formaldehyds bzw. des Alkalis und des Silbernitrat er folgt nach folgenden Gleichungen:



(Ztschr. anal. Chem. 1901. 40, 720.)  $st$

### Beitrag

#### zur Prüfung alkoholischer Flüssigkeiten auf Methylalkohol.

Von J. Habermann und A. Oesterreicher.

Um in weingeistigen Flüssigkeiten Methylalkohol nachzuweisen, verwenden die Verf. alkalische Permanganatlösung, und zwar werden 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit 2 Tropfen Kalilauge und 1—2 Tropfen einer ca.  $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung versetzt und rasch umgeschüttelt. Bei methylalkoholfreien Flüssigkeiten geht die ursprünglich rothe Farbe der Lösung erst nach mehr als 5 Min. in Braungelb über, und man kann den Farbenübergang durch Violett in Blau, Grün meistens sicher beobachten; besonders hält das Grün mehrere Minuten an. Enthält die Flüssigkeit Methylalkohol, so erfolgt der Farbumschlag von Roth zum Gelb längstens innerhalb einer Minute, wobei der Uebergang zum Violett und Blau gar nicht, und das Grün höchstens ganz kurze Zeit wahrgenommen werden kann. Befriedigende Resultate erhält man jedoch nach obigem Verfahren nur bei Flüssigkeiten, welche noch

ca. 5 Proc. Methylalkohol enthalten; ausserdem darf die zu prüfende Flüssigkeit nur aus Wasser, Aethyl- und Methylalkohol bestehen. (Ztschr. anal. Chem. 1901. 40, 721.)  $st$

### Die Verwendbarkeit der Copirpresse bei Ermittlung von Schriftfälschungen.

Von J. Habermann und A. Oesterreicher.

Nach den Versuchen der Verf., welche verschiedene Tintensorten, allerdings nur einer Fabrik, bezüglich der Copirbarkeit prüften, indem die mit sämtlichen Tinten erhaltenen Schriftproben gleichzeitig 5 Min. lang der Wirkung der Copirpresse ausgesetzt wurden, verlieren Hämatin-Universal- und sogen. schwarze Tinte die Copirfähigkeit schon nach Verlauf von 1—3 Wochen, während die Alizarin-, Anthracen- sowie die sogen. Documenten- und Copirtinten noch nach 6 Monaten gut lesbare Abzüge lieferten. Sogar nach 14 Monaten konnte mit der Documenten- und Copirtinte eine leicht lesbare Copie erhalten werden, dagegen waren die gleichzeitig hergestellten Copien der Alizarin- und der Anthracentinte in der Gesamtheit undeutlich. Viel rascher als die Copirfähigkeit büssen die mit den genannten Tinten ausgeführten Schriftproben ihre Löslichkeit in Wasser ein: So waren die mit Hämatin-Universal- und mit schwarzer Tinte hergestellten Schriftzüge schon nach 5 Tagen, die mit Alizarin- und Anthracentinte angestellten Schriftproben nach Verlauf von 12 Tagen durch Ueberpinseln mit Wasser nicht mehr verwischbar, während die Schriftproben der Documenten- und Copirtinte nach dieser Zeit erst bei längerer Einwirkung von Wasser verwischt werden. Nach obigen Versuchen wird man daher die Copirpresse in den Fällen mit Vortheil anwenden können, bei welchen es sich um die Beantwortung der Frage handelt, ob alle Theile eines Schriftstückes gleichen oder verschiedenen Alters sind; ferner wird man aus der Copirbarkeit eines Schriftstückes in manchen Fällen ein Urtheil über das Alter der Schriftzüge abgeben können. (Ztschr. anal. Chem. 1901. 40, 725.)  $st$

Lösung und quantitative Bestimmung coagulirter Eiweisskörper durch Thiosinamin. (Vorläufige Mittheilung.) Von Oefe. (Pharm. Central-H. 1902. 43, 1.)

## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Beiträge zur Weinanalyse.

Von M. Bernard.

Das neue Weingesetz hat den Minimalextractgehalt von 1,50 auf 1,60 Proc. erhöht. Verf. untersuchte einen unzweifelhaft reinen elsässischen Naturwein, der nur 1,57 Proc. Extract enthielt. Ein anderer reiner Naturwein enthielt zwar 2,09 Proc., hatte aber einen Säuregehalt von 1,164 und in Folge dessen einen nach Abzug der Gesamtsäure verbleibenden Extractgehalt von 0,935, wäre also gleichfalls zu beanstanden. Für die elsässischen Weine ist demnach die untere Grenze zu hoch. Bezüglich des Verhältnisses der Mineralbestandtheile zum Extract, welches vielfach wie 1:10 betrachtet wird, ergaben reine Naturweine:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Gesamtexttract . . . . .	1,892 . .	1,876 . .	1,889
Mineralbestandtheile . . . . .	0,3226 . .	0,263 . .	0,2791

Es muss also davor gewarnt werden, bei abnormen Verhältnissen von Mineralbestandtheilen zum Extract über den betr. Wein ein abfälliges Urtheil zu fällen. (Pharm. Ztg. 1901. 46, 1005.)  $s$

### Ueber ein neues Verfahren zur Erkennung erhitzt gewesener Milch.

Von du Roi und Koehler.

Als Ausgang ihrer Versuche benutzten die Verf. wie Storch in seiner Reaction das Verhalten roher und erhitzter Milch gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd, und zwar versuchten sie, einerseits den in roher Milch durch Zersetzung des Wasserstoffsperoxydes frei werdenden Sauerstoff, andererseits das in erhitzter Milch nicht zersetzte Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen, wozu sich Jodkaliumstärkekleister sehr gut eignet. Man setzt der zu untersuchenden Milch 2 Proc. 1-proc. Wasserstoffsperoxyd hinzu, z. B. zu 50 ccm Milch 1 ccm Wasserstoffsperoxyd, schüttelt und giesst davon etwa 3 ccm in ein Reagensglas, in welchem sich die gleiche Menge Jodkaliumstärkelösung befindet. Nach kräftigem Schütteln dieser Mischung tritt nun bei roher Milch tiefe Blaufärbung ein, bei erhitzter Milch dagegen wird eine Farbenänderung nicht wahrgenommen, sie bleibt vielmehr rein weiss. Man kann nach dieser Methode 2 Proc. roher Milch in erhitzter Milch nachweisen. Weitere Versuche ergaben, dass bei Anwendung von Kaliumbichromat oder Formaldehyd als Conservierungsmittel in der üblichen Menge die Reaction scharf hervortritt. Rohe saure Milch bringt ferner sofort intensive Blaufärbung hervor. Die Erkennungsgrenze liegt bei 80°. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus „Der Landbote“, Organ der Landwirtschaftskammer für die Prov. Brandenburg 1901, No. 103.)  $c$

Ein Beitrag zur Untersuchung des Hafercacaos. Von R. Peters. (Pharm. Central-H. 1901. 42, 819.)

<sup>9)</sup> Vergl. D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 2050.

**6. Agricultur-Chemie.****Die Samenknäuel bei der Rübenzucht.**

Von Procházka.

Verf. fand, ebenso wie Briem, dass man die Erzielung möglichst grosser Knäuel anzustreben hat und solche, von denen 100 Stück nicht wenigstens 2,5 g wiegen, nicht zur Aussaat verwenden sollte. (Wiener Wochenschr. 1901. 39, 787.)  $\lambda$

**Einfluss mangelnder Nährstoffe auf die Rübe.**

Von Wilfarth, Römer und Wimmer.

Die Verf. gehen in dieser Abhandlung näher auf den Einfluss ein, den Mangel an Kali, Stickstoff und Phosphorsäure (jeder für sich oder gleichzeitig) auf die äussere Gestalt der Rübe und auf die Zuckerbildung ausüben. Die Schlüsse, zu denen sie gelangen, sind durch Wilfarth's Vortrag auf der Generalversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie im Mai 1901 bereits bekannt geworden. (Ztschr. Zuckerind. 1901. 51, 993.)

*Diese Arbeit ist auch in praktischer Hinsicht sehr wichtig, da sie zeigt, wie bedenklich die in neuerer Zeit als allgemein-nützlich empfohlenen starken Stickstoffdüngungen sind, und wie unzulässig es ist, auf solchen Gebieten zu generalisiren.*  $\lambda$

**Die Rüben- und Hafer-Nematoden.**

Von Kühn, Hollrung und Jacobi.

Der Aufsatz enthält eine Zusammenstellung über Wesen und Schädlichkeit der Nematoden und über die Mittel zu ihrer Bekämpfung; auf neu gebildeten und noch kleinen Herden hat sich wiederum das Einbringen von Schwefelkohlenstoff in die Ackererde gut bewährt. (Bl. Rübenbau 1901. 8, 380.)  $\lambda$

**Ueber Zuckerfütterung.**

Von Schneidewind.

Obwohl die Resultate der Zuckerfütterung noch in mancher Hinsicht der Ergänzung bedürfen, so steht es doch fest, dass bei heutigen Preisen die Nachproducte mit Erfolg gewisse Kraftfuttermittel ersetzen können, z. B. Gerste und Mais, von dem allein 1899 für über M 135 Mill. eingeführt wurden. Durch Denaturierung lassen sich ferner auch sehr zweckmässige Futtergemische herstellen, über deren Werth nach Mtr.-Ctr. und Futterwerth-Einheiten eine vom Verf. aufgestellte Tabelle einzusehen ist. Endlich lassen sich mit Vortheil auch Zuckerrüben verfüttern, von denen 1 Mtr.-Ctr. gleichwerthig mit 2,5 Mtr.-Ctr. Futterrüben ist. (D. Zuckerind. 1902. 27, 3.)

*Einige deutsche Fabriken haben in Folge der niedrigen Preise auch schon grössere Mengen (15 000 Mtr.-Ctr.) Rüben in Schnitzelform getrocknet, um sie zu verfüttern; dahin gehende Vorschläge wurden schon vor mehreren Jahren von Lehmann, sowie von Degener gemacht.*  $\lambda$

**Milchmelasse.**

Von Strohmeyer.

Neben der Herstellung von Melassen-Mischfuttern und Blutmelasse ist die von Milchmelasse sehr beachtenswerth; nach Ring (in Düppel bei Zehlendorf) erfolgt sie durch Vermengen des Caseins und Eiweiss der Magermich (als feuchtes, griesartiges Pulver) mit Melasse und eventuell mit trockenen Futterstoffen auf kaltem Wege und liefert eine pulverige, ca. 20 Proc. Wasser enthaltende Masse, die 15 Proc. Protein und Fett, sowie 24 Proc. Zucker aufweist und leicht transportabel, sowie völlig haltbar ist. Die Berliner Milchcentrale stellt bereits täglich 500 Mtr.-Ctr. Milchmelasse her, die bei 20 Proc. Wassergehalt mit M 11 für 1 Mtr.-Ctr. (brutto für netto) verkauft wird; eine Probe enthielt 19 Proc. Eiweiss von 81 Proc. Verdaulichkeit (mit Pepsin bestimmt), 20 Proc. Wasser, 5 Proc. Amidosäuren, 2,5 Proc. Fett, 16 Proc. Zucker, 1,9 Proc. Invertzucker, 18 Proc. Rohfaser, 5,7 Proc. reine Asche, 10,7 Proc. stickstofffreie Extractstoffe und etwas Sand. Die Fütterungsversuche für alle Arten Vieh fielen vorzüglich aus, und das Verfahren dürfte daher eine grosse Zukunft haben. (Wiener Wochenschr. 1901. 39, 771.)  $\lambda$

**Ueber Torfmelasse.**

Von Bödecker.

Die vom landwirthschaftlichen Hauptvereine zu Göttingen angestellten Fütterungsversuche haben abermals treffliche Ergebnisse geliefert, und dieses höchst gesunde und preiswerthe Futtermittel kann daher nicht dringend genug empfohlen werden, da die praktischen Resultate von allen Betheiligten ohne Ausnahme als „über Erwartung glänzende“ bezeichnet werden. (Bl. Rübenbau 1901. 8, 382.)  $\lambda$

**8. Physiologische, medicinische Chemie.****Ueber die Einwirkung von Kupfer auf das Wachstum lebender Pflanzenzellen.**

Von D. Miani.

Leitgedanke des Verf. war, festzustellen, ob das Kupfer durch blosser Gegenwart dieselben oligodynamischen Wirkungen auf das Protoplasma lebender Pflanzenzellen wie bei den Untersuchungen Naegeli's hervorzurufen vermag. Ohne auf die Versuchsanstellung des Verf. einzugehen, seien nur die Resultate erwähnt: Das Kupfer und die gekupferten Lösungen hindern die Keimung von Pollenkörnern und Ustilago-Sporen

nicht. Nur die mehr als zwei Wochen lang gekupferten Lösungen sind je nach den einzelnen Arten mehr oder weniger nachtheilig. Es zeigt sich sogar auf keimfähige Pollenkörner insofern eine befördernde Wirkung, als diese in leicht gekupferten Wasser viel besser keimen, als in einfachem Wasser oder Nährflüssigkeiten, ferner die Keimschläuche auch rascher wachsen. Eine solche befördernde Wirkung vermag das Kupfer auch durch seine blosser Gegenwart auszuüben, und zwar um so intensiver, je näher es dem hängenden Culturtropfen liegt. (D. bot. Ges. Ber. 1901. 19, 461.)  $\nu$

**Ueber die Bildung von Jodfett in der Milchdrüse.**

Von F. Jantzen.

Nach den Untersuchungen von Caspari und Winternitz schien es denkbar, dass die Elemente des Futterfettes bei dem Uebergange in Milchfett nicht in ihrem molecularen Gefüge unverändert blieben, und dass die Milchdrüse überhaupt befähigt sei, jodirte kohlenstoffhaltige Nährstoffe zu verarbeiten und auch den Kohlenstoff des Futterfettes in Milchfett zu verwandeln, ohne nothwendig vorher seine Verbindung mit Jod zu lösen. Damit wäre bewiesen, dass aus Futterfett-Kohlenstoff eben auch Milchfett-Kohlenstoff entstehen kann. Verf. versuchte, diese Frage durch Verfüttern von anderen jodhaltigen Nährstoffen zu beantworten, und verfütterte an eine Ziege 3 verschiedene Stoffe, zuerst ein schwach jodirtes Caseinpräparat, darauf jodirte Stärke und drittens ein stärker jodirtes Casein. Wenn auch bereits die ersten Versuche ein positives Resultat lieferten, so schien doch eine Nachprüfung nothwendig, und der letzte Versuch mit dem stärker jodirten Casein bewies einwandfrei, dass in der Milchdrüse bei der Verabreichung von Jodeiweiss Jodfett gebildet wird. Nach Ansicht des Verf. scheint es am nächsten zu liegen, diese Bildung so zu erklären, dass die jodhaltigen Nährstoffe von der Milchdrüse ohne Abtrennung des Jodes zu Milchfett verarbeitet werden können, wobei sie je nach ihrer Natur eine verschiedenartige und verschieden weit gehende Umwandlung, bezw. Abspaltung von Atomgruppen erfahren. Da in dieser Erklärung die Behauptung liegt, dass durch vorstehende Versuche auch eine Fettbildung im Thierkörper aus Eiweiss bewiesen wäre, so möchte Verf. dieselbe erst mit Vorsicht geben. Jedenfalls folgt aber aus den Versuchen, dass das Auftreten von Jodfett in der Milch nach Jodfettfütterung keineswegs den unveränderten Uebertritt von Futterfett in die Milch beweist. (Centralbl. Physiol. 1901. 15, 505.)  $\omega$

**Ueber die Fettsubstanz der Tuberkelbacillen.**

Von K. Kresling.

Trockene Tuberkelbacillenmassen, wie sie bei der Tuberkulinbereitung gewonnen werden, enthalten Feuchtigkeit (bei 100—110° entweichend) 3,9375 Proc., Asche 2,55 Proc., Stickstoff 8,575 Proc. (entsprechend 53,59 Proc. Eiweiss), fettartige Substanzen im Mittel 38,95 Proc. Die Menge der letzteren wechselt etwas mit dem benutzten Extractionsmittel. Am besten wendet man deren mehrere nach einander an. Doch erhält man auch durch Chloroform allein nahezu die Gesamtmenge, und es wurde deshalb ein Chloroformextract den weiteren Untersuchungen zu Grunde gelegt. Dasselbe bildet eine dunkelbraune Masse, ungefähr von der Consistenz des Bienenwachses, mit glänzendem Bruch und dem für Tuberkuloseculturen typischen Geruch. Sie schmilzt bei 46° und hinterlässt beim Verbrennen mit Natriumcarbonat und Ammoniumnitrat eine Asche, aus deren Phosphorsäuregehalt auf 0,16 Proc. Lecithin geschlossen wurde. Ferner wurde qualitativ Cholesterin nachgewiesen. Die Säurezahl ist 23,08, die Reichert-Meissl'sche Zahl 2,007, die Hehner'sche 74,236, die Verseifungszahl 60,70, die Aetherzahl 36,62 und die Jodzahl nach v. Hübl 9,92. Die nach der Verseifung abgetrennten Fettsäuren schmelzen bei 53,5°, die Alkohole bei 43,5 bis 44°. Ferner ergab die Untersuchung freie Fettsäuren 14,38 Proc., Neutralfette und Fettsäureester 77,25 Proc., Alkohole 39,10 Proc., wasserlösliche Stoffe a) in der ursprünglichen Masse 0,73 Proc. b) durch die Verseifung gebildet 25,764 Proc. (Centralbl. Bakteriologie 1901. 30, 897.)  $\nu$

**Aus dem Gebiete der Eiweiss-Chemie.**

Von Adolf Jolles.

Verf. unterwarf verschiedene Eiweisskörper der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Dabei ergab sich allgemein die Bildung von Harnstoff und von durch Phosphorwolframsäure fällbaren Verbindungen, unter denen Methylamin, Diamidosäuren und Glykokoll erwähnt werden, schliesslich bei einigen von in das Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag übergehenden Stickstoffverbindungen. Die Mengenverhältnisse sind aber bei den verschiedenen Eiweissarten sehr von einander abweichend. Es werden nach diesem Verhalten drei Gruppen aufgestellt. 1. Oxyhämoglobin ergibt über 90 Proc. des Gesamtstickstoffs in Form von Harnstoff, den Rest im Niederschlag. 2. Eieralbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Casein, Vitellin aus Eigelb liefern 70—81 Proc. Harnstoffstickstoff und gleichfalls den Rest im Niederschlag. 3. Fibrin und Vitellin aus Pflanzen, das sich hiernach wesentlich verschieden vom thierischen verhält, ergeben 40—50 Proc. Harnstoffstickstoff, ca. 30 Proc. im Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag und erst den Rest in diesem Niederschlag selbst. Für den Zerfall

der Eiweisskörper im Organismus nimmt Verf. eine Combination von hydrolytischer und oxydirender Wirkung an, und er glaubt, dass für die Function als Nahrungsstoff die harnstoffbildende Gruppe von grösster Wichtigkeit sei. (Wiener med. Wochenschr. 1901. 51, 2433.) *sp*

**Ueber Phosphorsäureester von Eieralbumin.**

Von Heinrich Bechhold.

Krystallisirtes Eieralbumin wurde in Natronlauge oder Trinatriumphosphat gelöst und allmählich unter entsprechendem weiteren Zusatz des Lösungsmittels mit Phosphoroxchlorid versetzt. Die beim Ansäuern ausfallenden Niederschläge, welche bei Verwendung von Natronlauge 1,17 bzw. 1,37 Proc. Phosphor enthielten, bei Verwendung des Phosphates nur 0,63 bzw. 0,72 Proc., betrachtet Verf. als Eiweissester der Orthophosphorsäure. Das abweichende Resultat mit Natronlauge führt Verf. wohl mit Recht auf die dabei eintretende (*bekanntlich aber leicht zu vermeidende*) Erwärmung zurück, welche anscheinend zur Abspaltung von Schwefel geführt hat. Aus dem Filtrat von den erwähnten Niederschlägen fallen durch Erhitzen noch phosphorhaltige Körper aus, bei Verwendung des Phosphates mit ca. 1,2 Proc. Phosphor, der durch kalte verdünnte Salpetersäure vollständig entzogen wird. (Ztschr. physiol. Chem. 1901. 34, 122.)

*Die Abhandlung leidet an mancherlei stilistischen und sachlichen Unklarheiten. Dass die resultirenden Substanzen Phosphorsäureester sind, ist aus den angeführten Thatsachen durchaus nicht zu ersehen.* *sp*

**Zur Kenntniss der Einwirkung des menschlichen Magensecretes auf Choleravibrionen.**

Von Schultz-Schultzenstein.

Im Verfolg der Kabrhel'schen Versuche über die Wirkung von Salzsäure in reinem und in pepsinhaltigem Wasser, die durchaus bestätigt werden, wurde der Einfluss von Magensaft auf Choleravibrionen geprüft. Derselbe wurde in der Weise gewonnen, dass nüchternen Personen 600 ccm Wasser gegeben wurden und nach 12—15 Min. der Mageninhalt ausgehebert wurde. Dabei wurden meist ca. 400 ccm Flüssigkeit erhalten, die in 75 Proc. der Versuche eine Acidität = 0,03 Proc. Salzsäure besass und dann Choleravibrionen innerhalb 15 Min. abtödtete. In Magen-Wasser, dessen Acidität nur 0,0142 Proc. Salzsäure entsprach, starben dagegen die Vibrionen selbst in 1 1/2 Std. nicht ab. (Centrabl. Bakteriologie. 1901. 30, 785.) *sp*

**Ueber den Werth**

**des Aspirins in der Behandlung des Fiebers bei Tuberculösen.**

Von Edgar Hirtz und M. Salomon.

Erniedrigung der Temperatur tritt in vielen Fällen überhaupt nicht ein und ist im anderen Falle niemals von Dauer. Meist ist mit diesem zweifelhaften Erfolge das Auftreten höchst unangenehmer Nebenwirkungen verbunden, unter denen namentlich Ohrensausen und profuse Schweissausbrüche, zur Erschöpfung der Kranken führend, hervorgehoben werden. (Bull. gén. Thérap. 1901. 142, 890.) *sp*

**Chinolinwismuthrhodanat Edinger (Crurin pro injectione) als Antigonorrhoeum.**

Von E. Jacobi.

Stärkefreies Crurin, das bisher allerdings noch nicht im Handel erhältlich ist, aber bald eingeführt werden dürfte, wird erst mit der 10-fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Glycerin und Wasser angerieben, dann allmählich und unter Umschütteln mit 189 Th. Wasser versetzt. Man erhält dann die Dissociationsproducte Chinolinrhodanat, basisches Wismuthrhodanat und Rhodanwasserstoffsäure, in Lösung bzw. sehr feiner Vertheilung, so dass Reizwirkungen nicht eintreten. Das so gewonnene Präparat zeigte energische gonococcentödtende Wirkung und beschränkte von Anfang an die Secretion. Verf. empfiehlt es daher als werthvolles Mittel zur Bekämpfung der Gonorrhoe an Stelle der mit manchen Unzuträglichkeiten verbundenen Silberpräparate. (D. med. Wochenschr. 1901. 37, 905.) *sp*

**Ueber das Emodin und das Purgatin als Abführmittel.**

Von Wilhelm Ebstein.

In gewisser, auch für andere Abführmittel zutreffender Begrenzung hat sich Purgatin als mildes, den Magen oder andere Organe nicht schädigendes Abführmittel bewährt. Die Rothfärbung des Harns hat zuweilen Unannehmlichkeiten für die Patienten, ist auch für verschiedene klinische Harnuntersuchungsmethoden nachtheilig. In derselben Art wie jenes wirkt schon in erheblich kleinerer Menge Emodin, ohne eine Färbung des Harns hervorzurufen. Dasselbe ist aber vorläufig eine nur schwer erhältliche kostbare Substanz. Verf. konnte von Tschirch bereitetes Aloë-Emodin verwenden. (Therapie Gegenw. 1902, 2.) *sp*

Quantitativer Nachweis des Pepsins im Magensaft. Von Léon Meunier. (Journ. Pharm. Chim. 1901. 6. Sér. 14, 555.)

Beiträge zur Lehre von der Ammoniak entgiftenden Function der Leber. Von A. Biedl u. H. Winterberg. (Arch. Physiol. 1901. 88, 140.)

Ueber die Wirkung des Zuckers auf den Organismus. Von P. Albertoni. (Centrabl. Physiol. 1901. 15, 457.)

Die Sensibilisatoren der Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen. Von Ul. Lambotte. (Centrabl. Bakteriologie. 1901. 30, 817.)

Ueber Antikörper gegen die bakteriolytischen Immunkörper der Cholera. Von R. Pfeiffer und E. Friedberger. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 4.)

Valyl, ein empfehlenswerthes Baldrianpräparat. Von G. Klemperer. (Therapie Gegenw. 1902, 48.)

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

**Ueber die Polyhalite der alpinen Salzberge.**

Von August Aigner.

Die Polyhalite bilden unter den Gemengtheilen des Haselgebirges einen bedeutenden Antheil. Qualitativ sind sie nicht sehr verschieden in ihrer Zusammensetzung, sie wechseln aber sehr stark in petrographischer Hinsicht und in ihrer Stellung zu den andern Gemengtheilen. Die Polyhalite der Alpen erscheinen in 3 Arten: Als stengelige Polyhalite in Plattenfragmenten, fleischroth bis ziegelroth, von der Zusammensetzung 2CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Sie haben stets einen Thonbeschlag an den Plattenflächen und liegen im Salzthon zerstreut; es existiren aber Fundstücke, welche zeigen, dass die Plattenfragmente auf Steinsalz aufgewachsen sind, dass also die Polyhalite das auf das Steinsalz unmittelbar folgende Sediment sind, auf welches sich erst der Salzthon absetzte. Polyhalite von Hallstadt und Ebensee bestehen aus CaO 23,83 bzw. 25,19; MgO 3,83, 4,51; K<sub>2</sub>O 8,00, 10,33; Na<sub>2</sub>O 4,82, 0,09; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spur, 0,41; Cl 7,34, 0,14; SO<sub>3</sub> 47,45, 53,28; H<sub>2</sub>O 5,88, 6,05. Dagegen zeigt der Glauberit von Ischl folgende Analyse: 20,37-CaO, 21,80 Na<sub>2</sub>O, 0,31 Cl, 57,62 SO<sub>3</sub>. Der Polyhalit in blätterigen Aggregaten, mit braunem, dichtem Muriaeit verwachsen, von dunkelfleischrother Farbe, früher für Glauberit gehalten. Chemische Untersuchungen haben gezeigt, dass mit ganz wenig Ausnahmen in den alpinen Salzbergen der blätterige Polyhalit dem stengeligen gleich in der Zusammensetzung, und dass derselbe kein Glauberit, sondern ein Polyhalit ist. In den Salzbergen erscheint noch ein rother Anhydrit, blass bis ziegelroth; es ist das ein mit polyhalitischen Salzen imprägnirter grauer Anhydrit, der sich unter polyhalitischen Laugen in mächtigen Blöcken absetzte. Dieser rothe Anhydrit kommt in Aussee in bedeutenden Mengen vor und kann als Dungsatz Verwendung finden. Während die quantitative Zusammensetzung bei stengeligem Polyhalit und rothem Anhydrit fast dieselbe ist, unterscheiden sich beide doch dadurch, dass in ersterem der Magnesia- und Kaligehalt ein wesentlich höherer ist. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1901. 49, 687.) *u*

**Die Manganerzlager von Gandarella, Minas Geraes, Brasilien.**

Von Joaquin G. Michaeli.

Der Bezirk Gandarella ist bekannt wegen seines Reichthums an farbigem Marmor, Manganerzenerzen und Lignitlagern. Er liegt ca. 35 Meilen nördlich von Ouro Preto. Manganerze (Pyrolusite) wurden zuerst bei Jacutinga von A. Guimaraes und P. Calogeras und von Gorceix gefunden, ebenso Blöcke und Stücke in den Flussbetten des Lignito und Maquine. Verf. beschreibt die einzelnen Fundstellen. Im Folgenden sollen nur die Analysenresultate angegeben werden. No. I und II sind vom Lignitofluss, III vom Maquine, IV vom Zusammenfluss des Lagoa und Maquine, V von einem 65 cm starken Lager am Lignito, VI aus den Thälern des Lignito und Maquine.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Flüchtiges . . . . .	1,00	1,00	1,50	1,75	1,95	2,00
Unlösliches . . . . .	1,14	0,50	1,50	0,45	1,74	1,65
Mangansuperoxyd . . . . .	92,31	82,77	78,94	78,93	89,76	90,79
Kalk . . . . .	0,20	1,23	—	1,41	1,50	0,90
Eisen und Thonerde . . . . .	6,50	10,50	18,60	18,12	8,12	7,00
Gehalt an Manganmetall . . . . .	58,36	55,48	49,90	49,35	56,74	57,30

Phosphor, Schwefel und Magnesia sind nur in Spuren vorhanden. (Eng. and Mining Journ. 1901. 72, 818.) *u*

**12. Technologie.**

**Bewerthung des Gases nach der Heizkraft.**

Von Otto Pfeiffer.

Die Gütebeurtheilung des Leuchtgases erfolgt bis in die neuste Zeit vornehmlich durch Photometrirung der offen brennenden Flamme, zur Gewinnung eines zahlengemässen Ausdrucks für die pro n l Gas stündlich entwickelte Leuchtkraft in Lichteinheiten. Dieser Maassstab hat seine ursprüngliche Berechtigung fast gänzlich eingebüsst in Folge der in der Gastechnik vollzogenen Umwälzung des letzten Jahrzehnts. Einerseits wird ein grosser Theil des Gases zu anderen als Leuchtzwecken benutzt; einige Gasanstalten geben bereits die Hälfte des an Private verkauften Gases als „technisches Gas“ ab, bei dessen Verwendung nur die Heizkraft in Frage kommt. Aber auch bei dem Beleuchtungsgas kommt es nicht mehr auf die dem Gase selbst zukommende Leuchtkraft an, dank der völlig veränderten Methode der Beleuchtung mittels des Auerbrenners, bei welcher die Anwendung des Gases wieder auf eine Heizwirkung hinausläuft, indem der Glühstrumpf durch die entleuchtete (Bunsen-)Flamme auf eine hohe Temperatur erhitzt wird. In der That erhält man aus dem an sich nicht leuchtenden Wassergas im Glühstrumpf etwa dieselbe Lichtmenge, wie aus Steinkohlengas, und es ist andererseits (nach umfangreichen Versuchen der Physikalisch-Tech-

nischen Reichsanstalt und Anderer) auch die Qualität des Kohlengases auf die Leuchtwirkung ohne jeden Einfluss. Es wäre jedoch verfehlt, den Heizwerth zur Beurtheilung des Gases hinsichtlich seiner Brauchbarkeit für Glühlichtbeleuchtung heranziehen zu wollen, da nicht der Wärmeinhalt (Heizwerth), sondern die Wärmeintensität (Temperatur) der Flamme den Ausschlag giebt. Für letztere ist aber ersterer nicht allein maassgebend. Als Beispiel wird wieder auf das Wassergas verwiesen, welches bei einem Heizwerth von nur 2500 c doch fast den nämlichen Lichteffect giebt, wie das doppelt so heizkräftige Kohlgas. — Die völlig untergeordnete Bedeutung, welche heute der offenen Flammbeleuchtung nur noch zukommt, rechtfertigt das Festhalten an den veralteten Leuchtkraftgarantien nicht. Man sollte diese allgemein fallen lassen, um gegebenenfalls von jeder erforderlichen Aufbesserung des Gases (durch Zusatzkohlen, Benzolverdampfung) absehen und so die Kosten des Gases ermässigen zu können. Im Uebrigen hätte an die Stelle der photometrischen die Heizwerthbestimmung (cum grano salis) zu treten. (*Journ. Gasbeleucht.* 1901. 44, 409.)

*Es ist als ein Fortschritt der Gas-Industrie zu begrüßen, dass in der vom Verf. vorgeschlagenen Richtung in neuer Zeit Vereinbarungen zwischen Consumenten und Gasanstalt getroffen worden sind. Kohlgas mit nur 8—10 H. K. eigener Leuchtkraft genügt thatsächlich dem heutigen Bedürfniss.*

### Heizwerthbestimmung des Leuchtgases.

Von Otto Pfeiffer.

Im Anschluss an vorstehenden Artikel giebt Verf. eine Kritik des Junkers'schen Calorimeters, um dessen Zuverlässigkeit darzuthun. Mit reinen Gasen von bekannter Verbrennungswärme ist das Instrument bereits früher geprüft worden. Auch durch einfache Gasgemische lässt es sich leicht controliren, indem sich deren Heizwerth berechnet nach der Formel  $30,6(\text{CO} + \text{H}) + 95,6\text{CH}_4$ , wobei die Typen CO, H und  $\text{CH}_4$  den Procentgehalt der betreffenden Gasbestandtheile bezeichnen sollen. So ermittelte Verf. den Heizwerth von Wassergas (System Strache) in Ibbenbüren mit 51,1 Proc. H, 33,7 Proc. CO, 0,5 Proc.  $\text{CH}_4$ , 4,1 Proc.  $\text{CO}_2$ , 0,7 Proc. O, 9,9 Proc. N zu 2511 c; mit dem Junkers'schen Calorimeter wurde bestimmt 2526 c (bei 15°, Diff. 0,6 Proc.). Bei Leuchtgas versagt diese einfache rechnerische Methode wegen der Complicirtheit der schweren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ), die nur ihrer Gesamtmenge nach mittels einfacher Analyse sich ermitteln lassen. Die Heizwerthe vom Aethylen bis zum Xylol bewegen sich innerhalb der Grenzen von 15050—48880 c pro 1 cbm Gas bezw. Dampf. Wenn man aber diese Werthe durch die spec. Gewichte der betr. Bestandtheile dividirt, so erhält man fast eine constante Zahl, als deren Mittel die Verbrennungswärme 143 c pro spec. Gewichtseinheit und Procent des Bestandtheiles  $\text{C}_n\text{H}_m$  resultirt. Kennt man also das spec. Gewicht s der schweren Kohlenwasserstoffe, so berechnet sich der Heizwerth des Leuchtgases nach der Formel  $30,6(\text{CO} + \text{H}) + 95,6\text{H} + s 143 \text{C}_n\text{H}_m$  (oberer Heizwerth) bezw.  $30,6\text{CO} + 25,7\text{H} + 85,8\text{CH}_4 + s 135 \text{C}_n\text{H}_m$  (unterer Heizwerth). Das spec. Gewicht s ergibt sich als Differenz des spec. Gewichtes SI des Gases gegen das noch aus der Analyse zu berechnende spec. Gewicht SII für die Summe der Bestandtheile CO,  $\text{CH}_4$ , H, N,  $\text{CO}_2$ , dividirt durch den procentischen Gehalt an  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Für die Zulässigkeit der Methode spricht eine grössere Reihe aus Analyse und spec. Gewicht abgeleiteter Heizwerthe von Magdeburger Leuchtgas, in Gegenüberstellung mit den calorimetrisch bestimmten Werthen. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass das Junkers'sche Calorimeter allerdings zutreffende Heizwerthe gewinnen lässt, wenn man gewisse Maassnahmen, die namhaft gemacht werden, genau innehält. Eine gelegentliche Controle der Versuchsanordnung durch Gasgemische mit berechenbarem Heizwerth erscheint geboten. Andererseits kann auch an der Hand von Analyse und Bestimmung des spec. Gewichtes allein der Heizwerth des Leuchtgases zuverlässig ermittelt werden. (*Journ. Gasbeleucht.* 1901. 44, 684.)

### Geschlossene Rübensaft-Vorwärmer.

Von Herold.

Anschliessend an verschiedene, von Claassen gestellte Fragen betreffs der Vorwärmer Lexa's, bespricht Verf., als Freund und langjähriger Mitarbeiter des jüngst verstorbenen Erfinders, die Entstehung und Ausbreitung dieser Vorwärmer-Construction und deren Leistungen und Vortheile. (*Centralbl. Zuckerind.* 1901. 10, 251.)

### Ueberhitzen der Saftbrüden.

Von Kefenstein.

Verf. empfiehlt, die Brüdendämpfe der Saft-Verdampfapparate zu überhitzen und sie dann statt directen Kesseldampfes zum Verkochen oder Anwärmen der Säfte zu benutzen. (*Centralbl. Zuckerind.* 1901. 10, 229.)

*Wie dieser, principiell keineswegs neue Vorschlag die vom Erfinder berechneten Vortheile bringen soll und kann, erscheint nach allen bisherigen Erfahrungen, sowie nach Claassen's Untersuchungen mehr als räthselhaft!*

### Dampf-Schnitzeltrocknung.

Von Rasmus.

Verf. theilt mit, dass die in Westerhüsen bei Magdeburg errichtete erste Anlage nach dem Verfahren Sperber-Wien sehr gute Resultate erzielt; sie verbraucht nicht mehr Brennstoff als die Feuertrocknungen und giebt ein hervorragend schönes, sehr reines Product, dessen grosses

Quellungsvermögen es sehr geeignet zum Mischen mit Melasse macht. (*Centralbl. Zuckerind.* 1901. 10, 257.)

### Zuckerfabrikation in Brasilien.

Rohrbau und Rohrverarbeitung stehen auf gleich niedriger Stufe, so dass die kleinen Fabriken meist nur 4,5 Proc., die grösseren sogen. Centralfabriken 6,5—7 Proc. Zucker des Rohres gewinnen; trotzdem ist schon seit längerem Ueberproduction vorhanden. (*D. Zuckerind.* 1901. 26, 2198.)

### Die Departements-Zuckerfabrik zu Trier im Jahre 1811.

Von Bittmann.

Auf Grund eingehender archivalischer Forschungen entfaltet Verf. ein höchst merkwürdiges Bild dieser Fabrik und der ganzen napoleonischen Verwaltung und bringt zahlreiche sehr interessante und zu einem grossen Theile neue Nachrichten über Achard's Herkunft, Leben und Thätigkeit. (*D. Zuckerind.* 1901. 26, 2057.)

Füllmassen-Anlagen 1899/1900. Von Andriik, Urban u. Stanek. (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.* 1901. 26, 119.)

Die Brasmoskope und die Verkochung. Von Curin. (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.* 1901. 26, 133.)

Continuirlicher Diffusionsapparat. Von Boutellier. (*Sucr. indigène* 1901. 58, 772.)

Centralcondensation. Von Marc. (*Journ. fabr. sucre* 1901. 42, 51.)

Rübenzucker in Amerika. (*D. Zuckerind.* 1902. 27, 6.)

Rübenzucker in Canada. (*D. Zuckerind.* 1902. 27, 8.)

Zucker-Erzeugung u. -Handel in Ostindien. (*D. Zuckerind.* 1902. 27, 24.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Ueber die Reduction der Thonerde durch Kalk und Kohle im elektrischen Ofen nach Tucker und Moody.

Als Tucker und Moody im elektrischen Ofen 100 g Thonerde, 112 g Kalk und 120 g Koks einem Strom von 150 A. und 70 V. während einer Dauer von 10 Min. aussetzten, erhielten sie metallisches Aluminium, dessen Gewicht sie aber nicht mitgetheilt haben. Nach ihrer Ansicht reducirt nicht die Kohle die Thonerde, vielmehr bildet sich zunächst Aluminiumcarbid, welches dann in seine Bestandtheile zerlegt wird. Dass diese Darstellung des Aluminiums technisch von Bedeutung werden wird, ist wohl kaum zu erwarten. (*L'Électricien* 1901. 21, 396.)

### Metallfärbung durch Elektrolyse.

Der zu färbenden Platte wird die Spitze eines Platindrahtes in eine Metallsalzlösung in 1 mm Abstand senkrecht gegenüber gestellt, Draht und Platte werden mit den Polen einer Batterie verbunden. Ein Verfahren von O. Mathey erlaubt, auch Metallperoxyde auf die Platte niederzuschlagen und durch die Dicke der niedergeschlagenen Schicht verschiedene Farben zu erhalten. Der Niederschlag geschieht aus der alkalischen Lösung des Metalloxydes, und es wird die Zusammensetzung der Lösung von Blei, Eisen, Nickel, Molybdän und Mangan angegeben. (*L'Ind. électro-chim.* 1901. 5, 76.)

### Die längste Kraftübertragung der Welt.

Die Kraftübertragung, welche von Colgate am Yubafloss nach Redwood und Burlingame führt und jetzt bereits eine Länge von 385 km hat, demnächst aber bis San Francisco fortgesetzt werden soll und dann 390 km lang sein wird, übertrifft an Länge alle bisher hergestellten. Die in Anwendung genommene Spannung ist 60000 V. (*Electrical World and Eng.* 1901. 38, 879.)

### Versuche betreffs der Leitungsfähigkeit von Wasserstrahlen.

In Mailand hat man Versuche mit Wasserstrahlen, die von einer Spritze gegen eine mit der Trolleyleitung verbundene Kupferplatte geworfen wurden, angestellt, um zuzusehen, ob und inwieweit Feuerleute, die in der Nähe einer Strassenbahn arbeiten, durch deren Strom gefährdet werden. Sie führten zu dem Ergebniss, dass bei Gleichstrom eine solche Gefahr gar nicht, bei hochgespanntem Wechselstrom nur in geringen Entfernungen von der Leitung vorhanden ist. (*Oesterr. Ztschr. Elektrotechn.* 1901. 19, 628.)

### Die Sammler von Dion-Bouton & Co.

Von J. A. Montpellier.

Die Sammler von Dion-Bouton & Co. sind nach Faure's System hergestellt. Sie dienen hauptsächlich zum Betriebe von Automobilen. Die Rahmen haben einen festen Rand und senkrechte, den oberen und unteren Randtheil verbindende Stützen. Auf beiden Seiten von diesen befindet sich aussen je ein Bleigitter von dünneren Stäben, von denen die senkrechten zwischen den Stützen liegen, die horizontalen vor ihnen hergehen. Beide bilden Rechtecke, deren horizontale Seite die doppelte Länge der verticalen hat. Die Platten ähneln also denen der Electrical Storage Power Co., vor der sie grössere Festigkeit voraus haben dürften, während sie ein relativ grösseres Gewicht aufweisen. (*L'Électricien* 1901. 21, 369.)

Ueber die Bildung von Ozon. Von A. Chassy. (*L'Électricien* 1901. 21, 395.)

Die voltametrische Waage. Von W. Pfanhauser jun. (*Ztschr. Elektrochem.* 1901. 7, 1070.)