

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 1. März 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 18.)

No. 7. Jahrgang XXVI.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

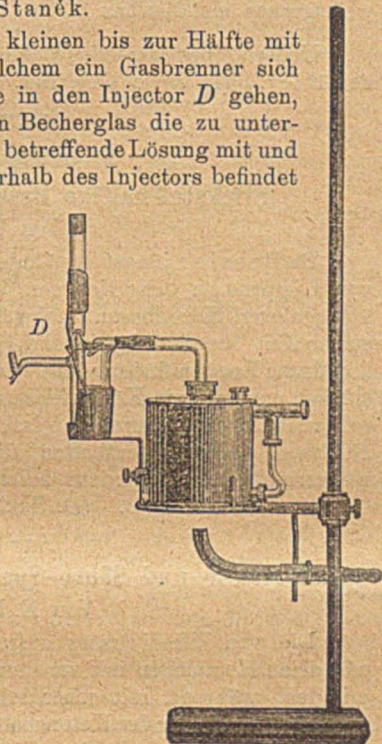
Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Apparat zur Erzeugung einer constanten Färbung der Flammen bei spectroscopischen Versuchen.

Von Vl. Staněk.

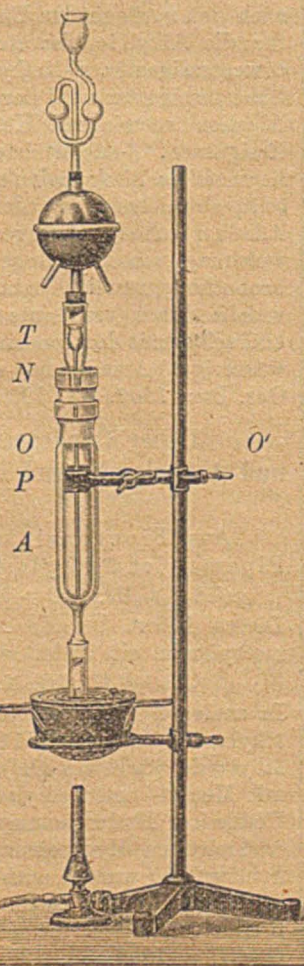
Der Apparat besteht aus einem kleinen bis zur Hälfte mit Spiritus gefüllten Kessel, unter welchem ein Gasbrenner sich befindet. Die Spiritusdämpfe, welche in den Injector *D* gehen, dessen eines Ende aus einem kleinen Becherglas die zu untersuchende Salzlösung saugt, reissen die betreffende Lösung mit und zerstäuben sie als feiner Nebel. Oberhalb des Injectors befindet sich ein oben mit einem Platinring versehenes Glasrohr, das unten verengt und schräg abgeschnitten ist, wodurch ein continuirliches Abfließen der im Glasrohre condensirten Flüssigkeit bewirkt wird. Das Gemisch von Spiritusdämpfen und der zu untersuchenden Salzlösung strömt in das Glasrohr und wird oben angezündet. Die Grösse der so intensiv gefärbten Flamme wird durch den Gasbrenner regulirt. — Man darf das Kesselchen nur gelinde erwärmen, da sonst der Dampfstrom zu stark ist und sich die Flamme nicht anzünden lässt. Der Apparat ist zu beziehen von F. Huněk-Prag. (Věstnik sjezdu přírod. česk. v. Praze 1901, 289.)



### Apparat zur Extraction von Flüssigkeiten mit Aether.

Von Vl. Staněk.

In das Gefäss *A*, das mit der zur Extraction bestimmten Flüssigkeit besetzt wird, münden 2 Oeffnungen *O*, *O'*, durch welche der mit dem Extract gesättigte Aether und auch die Aetherdämpfe circuliren. Dasselbe Gefäss *A* hat oben einen Ansatz *N*, der mit einem Kühler verbunden ist. Der gerade unter dem Rohre des Kühlers sich befindende Trichter *T* geht durch den Ansatz *N* und endet am Boden des Gefässes *A* und ermöglicht die Circulation des Aethers in der Flüssigkeit. Die Aetherdämpfe strömen aus dem Extractionskolben zwischen dem Glasmantel *P* und dem Glasgefäss *A* durch die Oeffnungen *O*, *O'* bis in den Kühler, wo sie condensirt werden, und der flüssige Aether fließt in den Trichter *T* zurück bis zum Boden des Gefässes *A*, wo er durch die Flüssigkeit aufsteigt und dabei dieselbe extrahirt. Das Extract fließt dann durch *O*, *O'* in den Kolben. Der Apparat ist zu beziehen von F. Huněk-Prag. (Věstnik sjezdu přírod. česk. v. Praze 1901, 289.)



### Aenderung am Schilling'schen Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase.

Von F. Pannertz.

Der Tauchcylinder des (dem Bunsen-schen nachgebildeten) Apparates wird in der Zone der oberen und unteren Marke

mit je einer Taille versehen, wodurch die Ablesung erleichtert und genauer wird. (Journ. Gasbeleucht. 1902. 44, 936.)

### Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure.

Von O. Sackur.

Verf. fand, dass die verdünnten, wie die concentrirten Schwefelsäuren nicht einfache Lösungen von  $H_2SO_4$  sind, sondern dass in ihnen eine mehr oder weniger vollständige Dissociation und Hydratation angenommen werden muss. Die Säure von der Zusammensetzung  $H_2SO_4 + H_2O$  ist durch ein Maximum der Schmelzpunktscurve als chemisches Individuum charakterisirt. Die verdünnteren Säuren haben als Lösungen von Wasser, die concentrirteren von  $H_2SO_4$  in diesem Monohydrat einen niedrigeren Schmelzpunkt. Das Minimum entspricht dem Kryohydrat von  $H_2SO_4, H_2O$  und  $H_2O$ . Das nächste Maximum erreicht die 100-proc. Säure. Auch in dem Oleum, der Lösung des Schwefelsäureanhydrids in der 100-proc. Säure, ist eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff anzunehmen. Die Pyroschwefelsäure von der Zusammensetzung  $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$  hat den höchsten Schmelzpunkt bei  $35^\circ$ . Auch hier sind die höheren und niederen Concentrationen als Lösungen von  $SO_3$  und  $H_2SO_4$  in diesem Medium aufzufassen und zeigen als solche Schmelzpunktserniedrigungen gegen das Lösungsmittel. Die Minima entsprechen den Kryohydraten von  $H_2S_2O_7$  und  $H_2SO_4$ , bezw. von  $H_2S_2O_7$  und  $SO_3$ . Die höchst concentrirten Oleumsorten haben zwei verschiedene Schmelzpunkte, je nachdem das Schwefelsäureanhydrid schon polymerisirt ist oder nicht, die elektrische Leitfähigkeit des Oleums und sein Angriff auf das Eisen erreichen bei einem Gehalt von etwa 16 Proc. ein Maximum. Wie bei den verdünnten Säuren stehen also beide Eigenschaften in engem Zusammenhange. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 77.)

### Ueber das Atomgewicht des Tellurs.

Von A. Gutbier.

Zu den Atomgewichtsbestimmungen wurde sowohl Tellursäure, als auch Tellurdioxyd der Analyse unterworfen, und es wurde in beiden Verbindungen der Gehalt an Tellur durch Reduction mittels Hydrazinhydrats bestimmt. Aus den erhaltenen analytischen Resultaten findet Verf. als Mittel 127,65 bezw. 127,34 bezw. 127,55, woraus sich also im allgemeinen Mittel aus sämtlichen Bestimmungen die Zahl 127,51 ergibt. Nach den Untersuchungen des Verf. ist das Tellur vom Atomgewicht 127,51 ein einheitliches Element. Verf. glaubt, dass der von Steiner gefundene Werth (126,6) vorläufig von der Beurtheilung der Atomgewichtsfrage für das Tellur auszuschliessen ist, und dass dem Tellur mit Recht das Atomgewicht 127,5—127,7 zukommt. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 52.)

### Ueber radioactives Thor.

Von K. A. Hofmann und F. Zerban.

Wie K. A. Hofmann und E. Strauss<sup>1)</sup> gefunden haben, lässt sich aus dem Brögerit und ebenso aus Cleveit und Samarskit eine gegen die photographische Platte stark wirkende Thorerde isoliren. Bei Fortsetzung dieser Untersuchungen fanden die Verf., dass die Wirksamkeit der Thorpräparate aus den genannten Mineralien sich wesentlich steigern lässt durch fractionirte Fällung mit concentrirter Kaliumsulfatlösung, mit Kaliumchromat, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat, wobei die Activität sich in den am leichtesten fällbaren Theilen anhäuft. Weiter ergab sich, dass die Thorerde aus Brögerit, Cleveit und Samarskit keine primäre, sondern nur eine von dem in den erwähnten Mineralien stets vorhandenen Uran inducirte Activität besitzt. Die Verf. fanden auch, dass Thorpräparate aus einem brasilianischen uranfreien Monazitsande gleich nach ihrer Abscheidung absolut inactiv waren. Die aus diesem vollkommen uranfreien Monazitsand gewonnene Thorerde wurde jedoch sehr stark activ, nachdem sie längere Zeit mit schwach activem Uran in Berührung gelassen war. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 531.)

### Ueber die Stereochemie des Benzols.

Von C. Graebe.

In den letzten Jahren sind drei verschiedene Auffassungen der räumlichen Lage der Atome im Benzol geltend gemacht worden, nämlich

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 3126; Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 361.



von Chicandard<sup>2)</sup>, Erlenmeyer jun.<sup>3)</sup> und Thiele (Sachse<sup>4)</sup>. Verf. bespricht dieselben näher; er ist jedoch zu der Ansicht gelangt, dass keines der angegebenen Modelle den Thatsachen so gut Rechnung trägt, wie eine vierte (gleichfalls in perspectivischer Ansicht wiedergegebene) Configuration, welche genau der Kekule'schen Constitutionsformel entspricht. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 526.)  $\beta$

### Das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Tesla-Ströme.

Von Hugo Kauffmann.

Vor etwa 2 Jahren<sup>5)</sup> hat Verf. angegeben, dass Aceton die einzige aliphatische Substanz sei, deren Dampf bei Atmosphärendruck Tesla-Ströme absorbiren und in Licht umwandeln kann. Seither ist es dem Verf. gelungen, noch weitere leuchtfähige Verbindungen ausfindig zu machen, ihre Zahl ist aber immerhin noch eine beschränkte. Die wichtigsten Thatsachen und die Gesetzmässigkeiten, die Verf. bei Stoffen der aliphatischen Reihe beobachtet hat, sind in folgenden Sätzen niedergelegt: 1. Tesla-Ströme können absorbirt und in Licht verwandelt werden von Dämpfen solcher Stoffe, welche Carbonylgruppen enthalten. Leuchtfähigkeit wird angetroffen bei allen einfacheren gesättigten Aldehyden und Ketonen, also z. B. beim Acet-, Isobutyryl- und Valeraldehyd, ferner beim Aceton, Methyläthylketon und Pinakolin. 2. Nur in Aldehyden und Ketonen wird durch die Carbonylgruppe eine blaue Lichterscheinung hervorgerufen. Weder in Säuren noch in Säureestern, Säureanhydriden oder Säureamiden ist die Carbonylgruppe wirksam. 3. Die Carbonylgruppe allein ist der Träger der Luminiscenz. 4. Derivate der Aldehyde und Ketone, welche die Carbonylgruppe nicht mehr enthalten, haben die Leuchtfähigkeit verloren. So vermag z. B. der Paraldehyd nicht mehr zu leuchten; auch die Acetale haben das Leuchtvermögen eingebüsst, ebenso die Oxime. 5. Das Leuchtvermögen der Aldehyde und Ketone nimmt mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome ab. 6. Der Eintritt einer Carboxäthylgruppe wirkt erniedrigend auf das Leuchtvermögen. 7. Die Phenylgruppe bewirkt ebenfalls ein Zurücktreten des Leuchtens, und zwar in bedeutend höherem Grade als die Methyl- oder Carboxäthylgruppe. 8. Von den drei Diketonen: Diacetyl, Acetylaceton und Acetonaceton leuchten nur das erste und das dritte, das zweite hingegen nicht. 9. Enoläther und Enole leuchten nicht. 10. Ringketone ohne doppelte Bindungen (zwischen Kohlenstoffatomen) vermögen zu leuchten, solche mit doppelten Bindungen leuchten nicht. — Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Leuchtvermögen und Reactionsvermögen stellt Verf. den Satz auf, dass Reactions- und Leuchtvermögen einander parallel laufen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 473.)  $\beta$

Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl. — Ueber die Natur der Radicale. Von D. Vorländer. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 66, 99.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Zur Kenntniss des Borstickstoffs.

Von L. Moeser und W. Eidmann.

Die Darstellung von Borstickstoff durch Erhitzen von Borax im Salmiakdampf oder durch Glühen von Bortrioxyd im Ammoniakstrome wird wesentlich verbessert, wenn man eine Mischung des Borax bzw. des Bortrioxys mit Tricalciumphosphat anwendet. Um grössere Mengen Borstickstoff zu erhalten, empfehlen die Verf. folgende Vorschrift. Ein Gemenge von 1 Th. fein gepulverter Borsäure mit 2 Th. reinem Tricalciumphosphat wird in einem hessischen Tiegel durch Erhitzen entwässert. Durch den durchlochten Deckel des Tiegels wird dann ein bis auf den Boden reichendes langes Thonrohr gesteckt. Das Ganze wird in einen Gebläseofen gesetzt, durch dessen Deckelöffnung das Thonrohr herausragt, das mit der Ammoniakzuleitung verbunden wird. Das Ammoniak wird in lebhaftem, jedoch nicht zu raschem Strom eingeleitet. Nach dem Erkalten reibt man den Tiegelinhalt mit wenig Wasser zu einem zarten Brei an und spült diesen in ein geräumiges Becherglas. Hierauf setzt man eine zur Lösung des angewandten Tricalciumphosphates genügende Menge Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und erhitzt zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der ungelöst gebliebene Borstickstoff wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser decantirt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Dann wird er auf Thonplatten gestrichen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Man erhält so 80—90 Proc. der angewandten Borsäure in Form von Borstickstoff. Dieser ist ein weisses, nicht schmelzbares, amorphes, mehr oder weniger voluminöses Pulver, das, in Wasser zwar unlöslich, durch dieses beim Kochen zersetzt wird. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 535.)  $\beta$

### Zur Frage der Allotropie des Silbers.

Von A. Ossendowski.

Verf. erhält eine Ausbeute von bis zu 72 Proc. löslichem Silber durch Hinzugabe eines Gemisches von 200 ccm einer 30-proc. neutralen Lösung von Eisenvitriol, 200 ccm einer 30-proc. Lösung von citronensaurem

Natrium, 100 ccm einer 45-proc. Lösung von citronensaurem Kalium und 20 ccm einer 5-proc. Aepfelsäurelösung (oder einer Lösung von äpfelsaurem Natrium) zu 20 ccm einer 10-proc. Silbernitratlösung; der ausfallende Niederschlag wird mit 300—350 ccm Wasser übergossen und 12 Std. stehen gelassen. Die dunkelrothe Lösung filtrirt man durch ein Papierfilter, schlägt das Silber mittels Ammoniumnitrates nieder, löst es wieder in Wasser und setzt das Verfahren bis zur gänzlichen Reinigung fort. Durch Einwirkung genannter Reagentien auf Silbernitrat werden ausser dem löslichen Silber auch eine unlösliche allotropische Modification des Silbers und  $Ag_2O$  gebildet. Die Analyse des gereinigten löslichen Silbers ergab 98,23—98,37 Proc. Ag. Beim Verdampfen schwacher Silberlösungen erhält man einen schweren blauen Silberniederschlag, welcher sich in Wasser wieder auflöst; verdampft man aber stark concentrirte Silberlösungen, so resultirt eine andere unlösliche Silbermodification, welche goldfarbig ist und 99,56—99,81 Proc. Ag enthält. Das vom Verf. erhaltene Goldsilber ist gegen mechanische Einwirkungen und gegen Hitze viel widerstandsfähiger, als das von Carey-Lea beschriebene. Bei Rothgluth jedoch gehen alle allotropischen Formen des Silbers in gewöhnliches weisssgraues metallisches Silber über. (Chimik 1901. 2, 239.)  $\alpha$

Ueber Doppelsalze des Cadmiums und Quecksilbers. Von V. Kohl-schütter. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 483.)

## 3. Organische Chemie.

### Stickstoffhaltige Bestandtheile der Zuckersäfte.

Von Lippmann.

Da Bresler jüngst erwähnte, er habe neben dem vor einigen Jahren von Lippmann beschriebenen Vorkommen von Arginin auch das der übrigen sog. Hexonbasen beobachtet, theilt Verf. vorläufig mit, dass er seiner Zeit ebenfalls Lysin und Histidin abgeschieden habe. In Melassen und deren Laugen finden sich noch bemerkenswerthe stickstoffhaltige Substanzen aus anderen Körperklassen, darunter eine offenbar mit Fischer's  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure identische Säure, Cystin und Skatol- und Indol-Derivate. Ebenso enthalten die Triebe sog. ausgewachsener Rüben mehrere, bisher noch nicht beschriebene stickstoffhaltige Verbindungen, darunter Phenylalanin. (D. Zuckerind. 1902. 27, 270.)  $\lambda$

### Zur Kenntniss

### der Keton- und Säure-Spaltung in der Acetessigesterreihe.

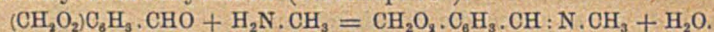
Von E. Knoevenagel.

Die von Wislicenus aufgestellte Regel, dass der Acetessigester und seine Homologen mit verdünnten Alkalien vorwiegend Ketonspaltung erleiden, während mit concentrirteren Alkalien mehr und mehr Säurespaltung gegenüber der Ketonspaltung in den Vordergrund tritt, ist wohl für den Acetessigester und seine alkylirten Homologen gültig. Sie gilt jedoch nach den vorliegenden Untersuchungen des Verf. nicht mehr so allgemein für die Alkylidenbisacetessigester. Danach verhalten sich Benzylidenbisacetessigester, *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester und Furfurylidenbisacetessigester noch der Regel entsprechend: sie liefern mit verdünnten Alkalien vorwiegend Ketone, mit concentrirten Alkalien, neben der Essigsäure,  $\beta$ -substituirte Glutarsäuren, die auf diesem Wege leicht darzustellen sind; beim *m*- und *p*-Nitrobenzylidenbisacetessigester aber tritt, abweichend von der Regel, selbst mit sehr verdünnten (2-proc.) Alkalien schon vorwiegend Säurespaltung ein. Die umgekehrte Abweichung von der Regel wurde bei einigen Alkylidenacetessigestern beobachtet, nämlich beim Citryliden- und Citronelliden-Acetessigester, welche durch verdünnte Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden und selbst mit den concentrirtesten (80-proc. wässrigen oder alkoholisch-wässrigen) Alkalien fast ausschliesslich Ketonspaltung erleiden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 392.)  $\beta$

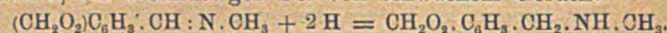
### Ueber Condensation einiger Aldehyde mit Methyl- und Aethylamin und die Reduction der Condensationsproducte.

Von Carl Andree.

Aus Piperonal und Methylamin entsteht durch Condensation Piperonylenmethylamin (Schmelzp. 46°):



Dieses liefert bei der Reduction nach Ladenburg das Piperonylmethylamin, ein dickflüssiges Oel von schwachem Geruch:



In analoger Weise entsteht aus Piperonal und Aethylamin Piperonylenäthylamin (Schmelzp. 51°), und aus diesem durch Reduction Piperonyläthylamin (farbloses Oel). — Zimmtaldehyd vereinigt sich ebenfalls mit Methyl- und Aethylamin zu Cinnamylidenmethylamin (daraus durch Reduction Hydrocinnamylidenmethylamin) bzw. Cinnamylidenäthylamin (reducirt zu Hydrocinnamylidenäthylamin, Schmelzp. 134—135°). — Schliesslich wurde auch versucht, *o*-Nitrobenzaldehyd mit den erwähnten Aminen zu condensiren. Es wurden auch ölige Condensationsproducte erhalten, die sich aber sehr schwer reinigen liessen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 420.)  $\beta$

<sup>1)</sup> Compt. rend. de l'Assoc. Franç. pour l'avancement d. Sciences 1900, 480.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1901. 316, 57.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1901. 319, 136.

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 1899. 28, 705.



## Ueber Anilinomalonsäureester und dessen Derivate.

Von M. Conrad und H. Reinbach.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben die Verf. 1. Darstellung und Eigenschaften des Anilinomalonsäureesters, des Amids, der Säure und ihrer Salze, 2. Darstellung und Eigenschaften organisch substituierter Anilinomalonsäureester, 3. Vereinigung des Anilinomalonsäureesters mit ungesättigten Säureestern, 4. Bromirung des Anilinomalonsäureesters, 5. Einwirkung von Anilin auf Dibrommalonsäureester und Dibrombarbitursäure und 6. das Verhalten des Anilinomalonsäureesters beim Erhitzen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 511.)  $\beta$

## Ueber in para-Stellung monohalogen-substituierte Arylthiosulfonsäure Salze.

Von J. Troeger und F. Hurdelbrink.

Die Verf. berichten über die Darstellung von thiosulfonsäuren Salzen, die sich vom *p*-Chlor- bzw. Brom- oder Jodbenzol ableiten. Dieselben wurden durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonchloride mit Alkalisulfid gemäss der nachstehenden Gleichung gewonnen:



Wenn es den Verf. auch nicht gelungen ist, die halogensubstituierten benzolthiosulfonsäuren Alkalisalze analysenrein zu erhalten, so beweisen doch die aus den entsprechenden Alkalisalzen dargestellten Anilin-, Benzidin- oder Phenylendiaminsalze, dass die Umsetzung der halogensubstituierten Benzolsulfonchloride mit wässriger Schwefelkaliumlösung zu den Kaliumsalzen der halogensubstituierten Benzolthiosulfonsäuren führt, und dass bei allen Synthesen, bei denen ein eventueller Gehalt dieser Salze an Chloralkalien ohne Bedeutung ist, man diese Salze verwenden können. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 82.)  $\delta$

## Aromatische

## Diazoniumsalze und ammoniakalische Kupferoxydullösung.

Von D. Vorländer und Felix Meyer.

Zu den Reactionen, welche den Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Radicalen erkennen lassen, gehört die der aromatischen Diazoniumsalze mit Kupferoxydullösung. Nach den Untersuchungen der Verf. wird bei dieser Reaction der Einfluss der Stellung und Art der Radicale in folgender Weise bemerkbar: Die Aryldiazoniumsalze zerfallen entweder in Stickstoff und Azoverbindungen:  $2ArN_2OH + H_2 = Ar.N = NAr + N_2 + 2H_2O$  oder in Stickstoff und Diphenylderivate:  $2ArN_2OH + H_2 = Ar.Ar + 2N_2 + 2H_2O$ . Azoverbindungen entstehen hauptsächlich aus Anilin, *o*-Toluidin, *m*-Toluidin, *p*-Toluidin, *asym.* *m*-Xylidin, Pseudocumidin, Mesidin; *o*-Chloranilin, *m*-Chloranilin, *p*-Chloranilin, *p*-Bromanilin; *o*-Anisidin, *p*-Amidophenol, *p*-Phenetidin; *m*-Amidobenzoësäure, *p*-Amidobenzoësäure und deren Ester. Diphenylderivate wurden erhalten aus Anthranilsäure, Anthranilsäuremethyl- und -äthylester, *o*-Nitrilanilin, *p*-Nitrilanilin. Ausserdem bilden sich die bekannten Zersetzungsproducte der Diazoniumsalze, z. B. aus Anilin: Benzol, Phenol, Diphenyl. Harzige, amorphe Substanzen entstehen in Folge der Zersetzung der Diazoniumsalze mit wässrigem Ammoniak, besonders bei Mangel an Kupferoxydul; in überwiegender Menge erhält man dieselben bei höher molecularen Aminen, wie Naphthylamin, Benzidin, Amidoazobenzol u. a. Der verschiedenartige Reactionsverlauf hängt von der gesättigten und ungesättigten Natur der Substituenten ab: die Bildung der Diphenylderivate wird durch ungesättigte Radicale begünstigt. — Kupferoxydul lässt sich nicht durch andere Reducionsmittel (Kupferpulver, Zinnoxid oder Ferrohydroxyd) ersetzen. Kupferoxydul muss in ammoniakalischer oder in Hydroxylamin-Lösung vorhanden sein. Bei der Darstellung der ammoniakalischen Kupferoxydullösung ist Hydroxylamin als Reducionsmittel durch andere reducierende Agentien ersetzbar, durch schweflige Säure oder Eisenhydroxydul. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 122.)  $\delta$

## Zur Kenntniss des Ekgonins.

Von O. Hesse.

Ekgonin addirt Jodmethyl in der That sehr leicht, was W. Gintl und L. Storch bereits veröffentlicht haben<sup>9)</sup>, nur darf man dabei keine zu hohe Temperatur anwenden. Wird es mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht, so vollzieht sich die Reaction meist schon binnen 2 Std. Die Lösung wird alsdann auf ein kleines Volumen abdestillirt, worauf sich das Ekgoninmethyljodid als eine fast farblose Masse abscheidet, welche, in wenig heissem Alkohol oder Wasser gelöst, beim Erkalten prächtige farblose Prismen giebt. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht auch in Alkohol, nicht in Aether, und schmelzen bei 218°, wobei übrigens ein Verlust von Wasser stattfindet. Indess wird bei 140° noch kein Wasserverlust bemerkt. Wird es mit Jodwasserstoff nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so bildet es kein Jodsilber. Für das Jodid folgt aus der Analyse die Formel  $C_9H_{15}NO_3CH_3J + H_2O$ . Verf. hat das Chlorid, das Chloroplatinat und das Hydroxyd dargestellt. Das letztere giebt mit Benzoylchlorid Benzoylekgoninmethylchlorid. Auch mit Jodäthyl verbindet sich das Ekgonin, wenn auch anscheinend etwas schwieriger als mit Jodmethyl. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 91.)  $\delta$

Zur Kenntniss des *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamins. Von R. Gnehm und L. Veillon. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 49.)

Ueber Guajakolsulfonsäure. Von Hähle. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 95.)

Untersuchung des galizischen Erdöles. 1. Nitrirung der Isohexan-Fractionen. Von R. Zaloziacki und G. Fräsch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 386.)

Ueber die condensirende Wirkung organischer Basen. Von E. Knoevenagel und E. Speyer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 395.)

Ueber Aminovaleriansäuren. Von Max D. Slimmer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 400.)

Ueber die Condensation des  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpyridins mit Aldehyden. Von E. Thoraus. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 415.)

Ueber die Constitution der Oxydationsproducte halogenirter Pseudophenole. Von K. Auwers u. A. Sigel. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 425.)

Ueber Chinole und cyclische Nitroketone. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 443.)

Ueber das Nitroketon und das Chinol des Dibrom-*p*-kresols. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 455.)

Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen. Von K. Auwers und F. Winternitz. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 465.)

Ueber Derivate der 3-Nitrophthalsäure. (Vorläufige Mittheilung.) Von Robert Kahn. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 471.)

Ueber Thio- und Selenoantipyrin und über die Constitution des Antipyrins. Von A. Michaelis. Der Inhalt dieser Arbeit ist im Wesentlichen bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>7)</sup>. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 1.)

Ueber die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsproducte, Pseudobromide und Pseudochloride. Von Th. Zincke. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 145.)

Ueber die Einwirkung von Brom auf Tetrachlor-*p*-kresol: Tetrachlor-*p*-kresolpseudobromid und Umwandlungsproducte. Von Th. Zincke und K. Wiederhold. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 179.)

Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Kresol: Substitutionsproducte und Pseudobromide des *p*-Kresols. Von Th. Zincke und K. Wiederhold. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 199.)

Ueber Tribrom-*as-m*-xylolpseudodibromid. Von Th. Zincke und L. Tripp. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 320, 220.)

Ueber einige Derivate des Camphors. Von M. Spica. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 286.)

Pernitrososantonin und seine Derivate. Von L. Francesconi und O. Angelucci. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 302.)

Ueber eine Isomerie bei Hydroxylharstoffen. Von L. Francesconi und E. Parrozzani. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 334.)

Ueber den Methyläther der Gallussäure. Von G. Mazzara. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 347.)

Ueber die Oxydation der Hydrazoxime. Von G. Ponzio. (Gazz. chim. ital. 1901. 31, 2. Vol., 413.)

## 4. Analytische Chemie.

## Beitrag zur Kenntniss der Borsäure.

Von K. Farnsteiner.

Bekanntlich lässt sich eine wässrige Borsäurelösung mit Alkali nur bei Gegenwart von mehrwerthigen Alkoholen titriren, lässt man einen solchen bei der Titration weg, so tritt die Endreaction in Folge einer durch das Wasser bewirkten Dissociation des gebildeten borsäuren Alkalisalzes viel zu früh ein. Durch Zusatz von Glycerin oder Mannit wird dagegen die Zersetzung des Alkaliborates durch Wasser aufgehoben. Wird eine methylalkoholische Lösung von Borsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein mit methylalkoholischer Kali- oder Natronlauge titirt, so tritt die Endreaction bei Lösungen, welche höchstens 1 Proc. Borsäure enthalten, annähernd dann ein, wenn die Bildung von Metaborat vollzogen ist. Noch schärfer kann eine methylalkoholische Borsäurelösung mit einer Lösung von wasserfreiem Barythydrat in Methylalkohol titirt werden, wobei sich das entstehende Baryummeterborat rasch abscheidet, sobald man sich dem Sättigungspunkte nähert. Die Differenzen, welche bei der Titration der Borsäure in methylalkoholischer Lösung beobachtet werden, sind ebenfalls auf die Gegenwart von Wasser zurückzuführen, welches sich bei der Reaction bildet. Bei der Sättigung der Borsäure durch Baryumhydroxyd wirkt das Wasser weniger störend, weil die Hauptmenge des entstehenden Salzes ausfällt, und weil ausserdem der Niederschlag wasserhaltig ist. Es wird somit stets ein Theil des bei der Titration frei werdenden Wassers wieder gebunden. Nach weiteren Versuchen des Verf. scheint eine Esterbildung bei der Titration frisch bereiteter Borsäurelösungen keine Störung hervorzurufen, denn methylalkoholische Borsäurelösungen zeigten nach 24 Std. denselben Titer, wie direct nach ihrer Herstellung. Sollte sich die Borsäure bei der Destillation mit Methylalkohol wirklich in Form ihres Esters verflüchtigen, so ist es jedenfalls auffallend, dass ein so leicht entstehender Ester sofort bei der Neutralisation zerfallen soll. Nach

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. 1887. 8, 79.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 899.



den bei der Titration einer methylalkoholischen, sowie einer wässerigen mit Glycerin versetzten Boraxlösung erhaltenen Resultate sind im Borax 2 Mol. Borsäure im freien Zustande vorhanden; hierdurch lässt sich auch leicht die schon wiederholt gemachte Beobachtung erklären, dass mehr als die Hälfte der im Borax enthaltenen Borsäure mit Methylalkoholdämpfen flüchtig ist. Dass mehr als die Hälfte Borsäure verflüchtigt wird, beruht wahrscheinlich auf einer durch Temperaturerhöhung gesteigerten Zersetzung des Natriummetaborates durch das Krystallwasser des Borax. Fügt man zu einer methylalkoholischen Boraxlösung, bei Gegenwart von Methylorange methylalkoholische Schwefelsäure bis zur Röthung hinzu, so lässt sich die gesammte Borsäure mit dem Methylalkohol verflüchtigen. Eine 1-proc. Lösung von Borsäure in absolutem Aethylalkohol lässt sich mit alkoholischer Lauge nicht titriren, da die Endreaction viel zu früh eintritt; setzt man jedoch dieser Lösung Wasser hinzu, so beobachtet man eine Entfärbung und zugleich eine Trübung, und jetzt erhält man bei weiterem Zusatz von Alkali neben einem voluminösen Niederschlag einen deutlichen Farbumschlag. Wird als Lösungsmittel der Borsäure und des Alkalis 95-proc. Alkohol angewendet, so bildet sich schon auf Zusatz des ersten Tropfens alkoholischer Lauge zur Borsäurelösung der erwähnte voluminöse Niederschlag, und die Endreaction tritt ein, sobald auf 1 Mol. Alkali 2,3 Mol. Borsäure kommen. Es muss bei dieser Titration demnach ein saures Salz entstehen, welches auch isolirt wurde, und in welchem sich  $K_2O : B_2O_3 = 1 : 2,1$  verhalten. Eine ähnliche Zusammensetzung, d. h.  $Na_2O : B_2O_3 = 1 : 2$ , zeigt auch die entsprechende Natriumverbindung. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man eine alkoholische Borsäurelösung in alkoholische Lauge einfließen lässt. Nach diesen verschiedenen Resultaten bei der Titration von Lösungen der Borsäure in Methyl- und Aethylalkohol kann es nicht nur der Ausschluss des Wassers sein, welcher die volle Entfaltung des sauren Charakters der Borsäure ermöglicht, sondern ausserdem muss eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels auf die Borsäure Bedingung für die Function der Orthoborsäure als einbasische Säure sein. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel* 1902. 5, 1.) *st*

### Beiträge zur Kenntniss der rationellen Analyse der Thone.

Von Alexander Sabeck.

Verf. bespricht in einer gründlichen Arbeit, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, die bei der rationellen Analyse der Thone in Betracht kommenden Punkte. Die Operationen der rationellen Analyse bestehen aus folgenden Arbeiten: 1. richtige Homogenität der Durchschnittsprobe, 2. richtige Concentration der Säure und richtiges Kochen mit derselben, 3. Oxydation der organischen Substanzen, 4. Anwendung doppelter Decantation. (*Chem. Ind.* 1902. 25, 90.) *β*

### Cyanidprobe für Kupfer.

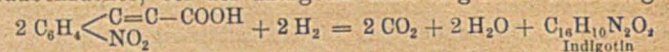
Von Harry H. Miller.

Die Kupferbestimmung durch Titration mit Cyankalium ist schnell und leicht auszuführen, giebt auch zuverlässige Resultate, solange es sich um die Bestimmung reinen Kupfersalzes handelt. Schwierigkeiten entstehen bei Gegenwart anderer Substanzen. Um nun die Methode auf arme Erze, Tailings, Schlacken etc. anwenden zu können, fällt man das Kupfer häufig mit Zink oder Aluminium, löst dann das Kupfer wieder auf und titriert. Diese Methode giebt falsche Resultate, da die Fällung praktisch unvollständig ist und ein Theil des Kupfers in der ersten Lösung bleibt. Versetzt man aber die ursprüngliche Lösung mit überschüssigem Ammoniak und titriert direct oder nach vorheriger Filtration, so bleibt ein Theil des Kupfers im Niederschlage, wodurch ein nochmaliges Lösen desselben erforderlich wird. Die in Lösung befindlichen Metalle Silber, Zink, Nickel reagiren mit Cyankalium ebenso wie Kupfer, Mangan hält im Niederschlag mehr Kupfer zurück als Eisen und erschwert die Endreaction. Die vom Verf. ausgearbeitete Methode zur Vermeidung dieser Uebelstände beruht in der Hauptsache auf Einhaltung möglicher Gleichmässigkeit bei der Probe und auf Feststellung eines besonderen Titors für jede Sorte Material. Man löst von Material mit 0,1—0,5 Proc. Kupfer 10 g in einer Porzellanschale vollständig auf; Säuremenge, Concentration und Zeit der Erhitzung sind für jedes Erz besonders festzustellen und immer einzuhalten. Man spült mit heissem Wasser zusammen, setzt verdünntes Ammoniak zu, erhitzt 5 Min. und filtrirt. Nach 2-maligem Auswaschen bringt man mit kaltem Wasser das Volumen auf ca. 180 ccm und titriert mit Cyankalium. Bei Gegenwart von Mangan wird die Lösung vor der vollständigen Entfärbung blau-grün oder braun, man filtrirt dann, ohne nachzuwaschen, bevor der Endpunkt erreicht ist, und titriert darauf fertig. Bei erheblichen Manganmengen, welche die Titration stören, kann man sich durch genügend Eisenzusatz helfen, welcher Mangan mit niedereisen scheidet. Was die Einstellung der Cyanidlösung auf bestimmte Erze betrifft, so wägt Verf. 2 Proben zu 10 g ein, setzt der einen eine gewogene Menge reinen Kupfers zu, behandelt beide gleichmässig und titriert. Die Differenz der verbrauchten ccm KCN entspricht der Menge des absichtlich zugesetzten Kupfers. Auf diese Weise wird die Probe unabhängig von den Beimengungen. Für arme Erze soll die Cyanidlösung nicht stärker sein als 1 ccm = 0,005 g Cu; für reichere Erze kann sie doppelt so stark genommen werden. (*Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mexican Meet.*) *u*

### Ueber die Ermittlung des Traubenzuckers im Harn.

Von G. Ruini.

Die Reaction der *o*-Nitrophenylpropionsäure in alkalischer Lösung auf Traubenzucker, bei der Indigotin nach folgender Gleichung:



entsteht, und welche von Hoppe-Seyler für die Ermittlung des Traubenzuckers vorgeschlagen wurde, wird vom Verf. zur Prüfung des Harnes auf Traubenzucker in folgender Weise benutzt: 0,30 g *o*-Nitrophenylpropionsäure werden in 6-proc. Natriumhydroxydlösung gelöst, zu 5 ccm dieses Reagens werden einige Tropfen des zu untersuchenden Harnes hinzugegossen und die Mischung  $\frac{1}{2}$  Min. in einem Reagensglase gekocht. Bei Anwesenheit des Zuckers nimmt die Mischung in Folge der Bildung des Indigotins eine grüne bis blaue Farbe an. Wird nun die blau gefärbte Flüssigkeit mit 1 ccm Chloroform geschüttelt, so geht auch die Farbe in dieses Lösungsmittel über. (*Gazz. chim. ital.* 1901. 31, 2. Vol., 445.) *ξ*

### Eine neue Methode zum Nachweis von Glykosamin und ihre Anwendung auf die Spaltungsproducte der Mucine.

Von H. Steudel.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass das Glykosamin sich in alkalischer Lösung mit Phenylisocyanat zu einem schwer löslichen Additionsproduct verbindet, das noch reducirende Eigenschaften besitzt. Dieses Product geht bei längerem Erwärmen mit Essigsäure in sein Anhydrid über, das die Constitution eines  $\alpha$ -Tetraoxybutyl- $\nu$ -phenyl- $\mu$ -hydroxyimidazols hat und durch seinen Schmelzpunkt leicht kennbar ist. Da die Additionsproducte des Phenylisocyanates erst in saurer Lösung ausfallen, so ist eine Trennung des Glykosamins von den Amidosäuren durch die neue Methode möglich. Aus dem Gemisch der Zersetzungsproducte eines Eiweisskörpers durch Säurespaltung lässt sich hinzugesetztes Glykosamin durch die Phenylisocyanat-Methode bequem isoliren. Der durch Sieden mit verdünnten Säuren aus Submaxillaris-Mucin und aus Paramucin leicht abspaltbare reducirende Körper ist kein einfaches Glykosamin und hat keine zur Kuppelung mit Phenylcyanat geeignete  $NH_2$ -Gruppe. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure lässt sich aus dem reducirenden Körper des Paramucins Glykosamin abspalten und mit Hilfe der Phenylcyanat-Methode nachweisen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 34, 353.) *ω*

### Widerstandsfähigkeit der Pflanzenalkaloide gegen Fäulniss.

Von Th. Panzer.

In morphinhaltigen Leichentheilen konnte das Alkaloid noch nachgewiesen werden, nachdem das Untersuchungsmaterial sechs Monate lang der Fäulniss ausgesetzt war. Es widersteht somit auch das Morphin einige Monate der Fäulniss. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 8.) *st*

Ueber eine wichtige Fehlerquelle bei Anwendung des Kubel-Tiemann'schen Verfahrens auf die Bestimmung organischer Substanzen in Trinkwässern. Von Duyk. (*Répert. Pharm.* 1902. 3. Sér. 14, 56.)

Ueber die Verwendung des sauren Quecksilbernitrites bei der Analyse zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Von G. Patein und E. Dufau. (*Répert. Pharm.* 1902. 3. Sér. 14, 49.)

## 6. Agricultur-Chemie.

### Die Einwirkung von Cyangas auf Getreidekörner und andere Keimlinge.

Von C. O. Townsend.

Verf. beschreibt den Einfluss von Cyangas auf das Keimen von Samen. Trockene Samen können, ohne Schaden zu leiden, mit dem Gase behandelt werden, wenn dies nicht länger geschieht, als genügt, um jede Spur von Thierleben zu tödten. Wie der Verlust der Keimfähigkeit zeigt, werden nasse oder feuchte Samen viel leichter beeinflusst; der Keimverlust ist unter Umständen nur ein temporärer. (*Botan. Gazette* 1901. 31, 241.) *v*

### Zuckerbildung in der Rübenpflanze.

Von Stoklasa.

Nach des Verf. Forschungen spielt für die Entwicklung der Blätter und ihres Chlorophyll-Gehaltes der Phosphor eine der bedeutungsvollsten Rollen. Erstes Assimilationsproduct ist nicht Formaldehyd, sondern eine organische Säure, bei der Rübe Oxalsäure, von der Blätter und Wurzeln 8,5 bezw. 0,3 Proc. der Trockensubstanz in löslicher Form enthalten; durch Enzyme, unter Mitwirkung von Kali und Kalk, wird die Säure in Zucker und Stärke übergeführt; ausserdem wirken diese Basen bei der Bildung der Hemicellulosen und der festen Skelettbestandtheile mit, welche letzteren zu einem grossen Theil aus Kalkverbindungen der Arabogalaktane bestehen. Den entstandenen Zucker setzt dann das lebende Protoplasma mit Hilfe der anorganischen Salze in Amide, Lecithine, Eiweissstoffe etc. um, ganz ebenso, wie dies auch die lebende Mikrobenezelle thut, wenn man ihr (da sie Chlorophyll nicht enthält) fertigen Zucker und Mineralstoffe zuführt. (*Bl. Rübenbau* 1902. 9, 51.)

Verf. zieht aus dieser Theorie auch noch einige für die Praxis des Rübenbaues wichtige Schlüsse, die er durch grössere Feldversuche bestätigt sieht und durch solche noch weiter prüfen wird. *λ*



**Zuckerfütterung.**

Von Schirmer.

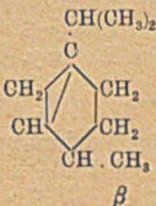
Verf. berichtet über Verfütterung von Nachproducten, die sich als vorzügliches Mastmittel und als eben solche Kraftquelle bewähren; es ist dringend zu wünschen, dass die Landwirthschaft diese Vorzüge allgemein kennen lernt und bekannt macht, dass die umständlichen Denaturierungsvorschriften erleichtert und die auf solchem Viehzucker ruhenden Steuerlasten aufgehoben werden. (D.Zuckerind. 1902. 27, 259.)  $\lambda$

Eigenartige Mineraleinschlüsse in jamaicanischen Böden. Von E. Leuscher. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 28.)

**7. Pharmacie. Pharmakognosie.****Ueber einen neuen Bestandtheil im deutschen Salbeiöl.**

Von H. Seyler.

Als Bestandtheile des deutschen Salbeiöles, Oleum Salviae officinalis, sind bisher sicher nachgewiesen: Pinen, Cineol, Salvon (Tanacetone?) und Borneol. Verf. hat nun noch einen bei 142—145° siedenden Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{10}H_{18}$  isolirt, den er „Salven“ nennt. Die physikalischen Daten, namentlich der auffallend niedrige Siedepunkt des Salvens sprechen für einen gesättigten Körper. Wahrscheinlich kommt ihm folgende Constitution:

**Ueber die Säurebildung in den Citronen.**

Von E. Leuscher.

Es steht erfahrungsgemäss fest, dass die Früchte ihren Säuregehalt vermindern, sobald man es unterlässt, sich ihre Pflege angelegen sein zu lassen. Diese Beobachtung wurde in grösserem Maassstabe gemacht in Nordamerika pacifischerseits und vor Allem recht unangenehm empfunden in Californien. Die im Auslande gesammelten Erfahrungen gingen dahin, dass die Früchte vollkommen grün vom Baum gepflückt werden müssen, dass die Frucht im Stadium für die weitere Behandlung, welche im Allgemeinen recht nachlässig betrieben wird, keine Spur einer gelben Farbe erkennen lassen darf. Die auf diese Weise geernteten Früchte gelangen dann in ein Fermentirhaus. Die Temperatur wird auf etwa 50° während 2—3 Wochen constant gehalten und regulirt. Dieser Process soll bezwecken, den Zucker aus der Frucht auszuschwitzen, wie der Fachmann sich ausdrückt. Hierauf setzt man die Frucht einer niedrigeren Temperatur aus, unter Umständen einige Monate; dann erst ist sie fertig für den Markt und lässt den richtigen Säuregrad erkennen. Ein anderer Zweck wird noch durch den Fermentirprocess verfolgt, und derselbe besteht darin, die Schale dünner zu machen. Wenn anfänglich die Frucht vom Baume genommen ist, besitzt sie eine starke, schwammig-zähe Schale. Sobald der Zucker verschwindet und die Säure das Uebergewicht erlangt, ist auch die Schale dünn geworden in Folge des Oxydationsprocesses. Wird eine Citrone überreif oder selbst nur reif, so wird damit auch ihre Schale sehr dick, und ausserdem macht sich ein grosser Verlust an Säure leicht bemerkbar. Ausser der Pflege des Baumes, welche in guter Düngung und gutem Verschneiden besteht, ist nöthig, um Erfolg zu erzielen, die Früchte im richtigen Reifestadium zu pflücken, sie gut zu fermentiren, sie sorgfältig zum Export zu verpacken, dabei die Anwesenheit gelber Früchte zu vermeiden und ihnen etwas, aber nicht zu viel Luft zu geben. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 25.)  $\delta$

Ueber den Einfluss der Berührung mit Alkohol auf die Wirksamkeit des Pepsins. Von Eug. Thibault. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 15, 161.)

**8. Physiologische, medicinische Chemie.****Mikrochemische Untersuchung über die Scheide einiger Schizophyceen.**

Von Ad. Lemaire.

Sehr häufig findet sich in den Scheiden dieser den Bakterien nächstverwandten Algen das gelb bis braun färbende Scytonemin, welches mit Chlorzinkjod die bekannte Cellulosereaction giebt, sich dagegen im Unterschied zur Cellulose in Eau de Javelle löst und durch Einwirkung von gesättigter Kaliumhydroxyd-Lösung in absolutem Alkohol aus den Scheiden entfernen lässt. Alsdann bleibt in ihr ein Körper zurück, den der Verf. als Schizophykoze bezeichnet, und der Beziehungen zu den Pektinstoffen aufweist. Er färbt sich mit Chinablau, nicht aber mehr nach Behandlung mit Eau de Javelle, dagegen in diesem Falle (aber nicht, ohne dass diese Behandlung vorausgegangen wäre) mit Rutheniumroth. Schizophycoze ist ein Umwandlungsproduct desselben, das in Mineralsäuren löslich ist und durch Einwirkung concentrirter Kalilauge entsteht. Verf. legt dar, dass die Schizophykoze von der Cellulose, dem Cutin, dem Holzstoff und Chitin verschieden, nichtsdestoweniger aber von albuminöser Natur ist. Endlich kann der in Rede stehende Körper auch vergesellschaftet mit Cellulose vorkommen, die aber erst nach Entfernung des Scytonemins und der Schizophykoze im Schweitzer'schen Reagens löslich wird. (Journ. Botan. 1901. 15, 9.)  $\nu$

**Ueber das Labferment. — Technik und Semiologie.**

Von Albert Robin und F. X. Gourand.

Nach einem historischen Ueberblick wenden sich die Verf. dem Nachweis und der quantitativen Bestimmung des Labs und Labzymogens im Magensaft zu. Ersteres wird, wenn der Saft freie Salzsäure enthält, in der Art nachgewiesen, dass 10 ccm Milch mit 3 ccm Magensaft in den Brütöfen gestellt werden. Bei Anwesenheit von Lab erfolgt in 15 bis 20 Min. Coagulation. Enthält der Magensaft keine freie Salzsäure, so muss er zuvor künstlich auf einen Gehalt von etwa 2 Prom. an solcher gebracht und nach 1/2-stündiger Digestion filtrirt werden. Um das Zymogen nachzuweisen, macht man den Saft stark alkalisch und lässt ihn auf Milch unter Zusatz von 3 ccm 1-proc. Calciumchloridlösung einwirken. Zur quantitativen Bestimmung wird die Verdünnungsmethode benutzt. Der genau neutralisirte (bei mangelnder freier Salzsäure muss der Saft vorher wie oben behandelt werden) und in verschiedener Weise verdünnte Magensaft wird mit Milch etwas über 3 Std. im Brütschrank belassen. Aus der stärksten Verdünnung, bei welcher noch Gerinnung eintritt, lässt sich der Gehalt an Lab schätzen. Die Verf. sind der Meinung, dass aus den ermittelten Daten sich diagnostische und prognostische Hinweise bei Mangelkrankungen ergeben. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 143, 197.)  $\rho$

**Zur Kenntniss der Substanz, welche die Bildung der Florence'schen Krystalle bedingt.**

Von N. Bocarius.

Die noch offen bleibende Frage nach der Natur der Florence'schen Krystalle hat den Verf. veranlasst, eine Reihe von Untersuchungen in dieser Richtung und zwar mit den Krystallen selbst anzustellen. Verf. suchte zunächst die Natur der die Krystalle liefernden Substanz genau kennen zu lernen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Eigenschaften und der Platingehalt der Platinchloridverbindung von der Substanz, welche direct aus den Florence'schen Krystallen isolirt wurde, mit denen von Cholinplatinchlorid vollständig übereinstimmen, und man darf somit behaupten, dass der Körper, welcher die Florence'sche Reaction giebt, Cholin ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 339.)  $\omega$

**Ueber das spectroscopische Verhalten der Orcinreaction.**

Von H. Rosin und Ludwig Laband.

Die Orcinreaction tritt ebenso bei Gegenwart von Glykuronsäure wie von Pentosen ein, die Abscheidung der ersteren mittels *p*-Bromphenylhydrazins ist nicht überall leicht durchzuführen. Die Verf. haben nun gefunden, dass eine einfache Unterscheidung auf Grund des spectroscopischen Verhaltens möglich ist. Glykuronsäure liefert nur den für die Reaction als typisch bekannten Absorptionsstreifen zwischen C und D; mehrere Pentosen, darunter Harnpentose, zeigten daneben noch einen Streifen bei B, Arabinose einen solchen bei A. Die Untersuchungen sollen an grösserem Material fortgesetzt werden. (Allg. med. Central-Ztg. 1902. 71, 73.)  $\sigma$

**Ueber das Vorkommen von Arsen im thierischen Organismus.**

Von Karl Cerny.

Da die von Gautier mitgetheilten Befunde, dass Arsen ein integrierender Bestandtheil des thierischen Organismus sei, sowie die von ihm entwickelten, sehr geistreichen Anschauungen über die Bedeutung des Arsens für den thierischen Organismus einerseits in forensischer, andererseits in biologischer Richtung von hohem Interesse sind, erschien es von Wichtigkeit, diese zum Theil sehr auffallenden Angaben nachzuprüfen. Aus den Untersuchungen des Verf. ersehen wir, dass in manchen menschlichen und thierischen Organen öfters minimale Spuren von Arsen vorhanden sein können, dass dieselben jedoch nicht constant sind, indem in vielen Fällen auch nicht die geringsten Spuren von Arsen nachgewiesen werden konnten. Dieses Vorkommen minimaler Arsen-spuren kann kaum überraschen, wenn man bedenkt, dass Arsen-spuren in der ganzen Natur verbreitet sind, und dass Arsenpräparate in den mannigfachsten Industriezweigen benutzt werden. Auf Grund dieser Befunde schliesst Verf., dass im thierischen Organismus (ebenso wie in der ganzen Natur) zwar minimale Arsen-spuren vorkommen können, dass aber dieselben keine Rolle im Organismus spielen können, und zwar um so weniger, als dieselben nicht constant sind. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 408.)  $\omega$

**Das Verhalten von unterphosphorigsaurem Calcium im thierischen Körper.**

Von Th. Panzer.

Da unterphosphorige Säure sich gegen nascirenden Wasserstoff wie phosphorige Säure verhält, d. h. in Phosphorwasserstoff übergeführt wird, die Gegenwart des letzteren bei dem forensischen Nachweise von Phosphor von Wichtigkeit sein kann, so hat Verf. das Verhalten des als Arzneimittel dienenden unterphosphorigsauren Calciums im Thierkörper geprüft und beobachtet, dass der Harn des betreffenden mit Calciumhypophosphit gefütterten Versuchstieres schon 1/4—1/2 Std. nach der Gabe eine Reaction auf unterphosphorige Säure zeigt, dass die Ausscheidung jedoch schon innerhalb 24 Std. beendet ist. Bei der Prüfung der verschiedenen Organe, sowie des Blutes des getödteten Versuchstieres konnte nur in dem Magen und Darne, dagegen nicht in dem



Blute und in den übrigen Organen unterphosphorige Säure nachgewiesen werden. Ist daher festgestellt, dass eine angeblich mit Phosphor vergiftete Person auch nur einige Tage vor ihrem Tode kein Hypophosphit erhalten hat, so ist auf unterphosphorige Säure keine Rücksicht zu nehmen; lässt sich dies nicht sicher feststellen, so müssen bei einer Untersuchung auf phosphorige Säure der Inhalt des Magendarmcanales, sowie der Harn ausgeschlossen werden. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.* 1902. 5, 11.) *st*

### Ueber das Schicksal cyclischer Terpene und Camphor im thierischen Organismus.

Von E. Fromm und P. Clemens.

Im Anschluss an die jüngst erschienene Abhandlung von Fromm und Hildebrandt über das Schicksal cyclischer Terpene und Camphor im thierischen Organismus haben die Verf. seit geraumer Zeit auch über Menthol und Borneol gearbeitet und ihre Untersuchungen über das Verhalten dieser beiden Stoffe abgeschlossen. Es ist erwiesen, dass in der That Borneol und Menthol im Thierkörper keine weitere Hydroxylierung erleiden, weder durch Oxydation noch durch Hydratation, und man ist zum Beweis des Gegentheils wohl berechtigt, dieses Verhalten auch den hydroxylartigen Camphorarten (Sabinol) zuzuschreiben und das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung als eine willkommene Bestätigung der Regel aufzufassen, welche Fromm und Hildebrandt aufgestellt haben: „Der Thierkörper verwandelt die cyclischen Terpene und Camphor durch Oxydation oder Hydratation in Monohydroxylderivate, falls das dargereichte Product nicht bereits eine Hydroxylgruppe enthält.“ Durch die vorliegenden Untersuchungen werden ferner einige der Angaben und Ansichten von Pellacani richtig gestellt. Weder Borneolglykuronsäure noch Mentholglykuronsäure sind mehrbasisch, wie Pellacani angenommen hat, dagegen lösen sich beide Säuren in Aether. Das Vorhandensein einer zweiten, nicht krystallisirten gepaarten Glykuronsäure haben die Verf. niemals beobachtet. Die gegen-theilige Angabe Pellacini's dürfte darauf zurückzuführen sein, dass derselbe ein Gemenge der krystallisirenden Säure mit Essigsäure in Händen gehabt hat. Die Substanz endlich, welche Pellacini als ein Spaltungsproduct der Borneolglykuronsäure beschreibt, ist höchst wahrscheinlich nichts Anderes gewesen als nur gespaltene Borneolglykuronsäure. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 34, 385.) *w*

### Zur Kenntniss der Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen.

Von K. A. H. Mörner.

Im Anschluss an seine früheren Arbeiten beabsichtigte Verf. zunächst, die Zersetzungsproducte verschiedener Proteinstoffe auf die Gegenwart von Cystin zu prüfen und sich dabei eine Vorstellung über die Menge des Cystins zu verschaffen. Zur Untersuchung gelangten Rinderhorn, Menschenhaare, die Schalenhaut des Hühnereies, käufliches Blut-eiweiss, krystallisirtes und nicht krystallisirtes Serumalbumin, Serumglobulin, Fibrinogen, krystallisirtes und nicht krystallisirtes Ovalbumin und Casein. Aus den Untersuchungen geht u. A. hervor, dass bei der Zersetzung der Proteinstoffe nicht erst Cystein als Vorstadium von Cystin gebildet wird, und man muss daher annehmen, dass das Cystin so zu sagen präformirt in der Molekel des Proteinstoffes enthalten sei. Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass Cystin nicht nur durch Zersetzen mit Salzsäure, sondern auch durch Trypsin-Digestion erhalten werden kann. Wie diese „cystingebende Gruppe“ aufgebaut ist, muss bis auf Weiteres dahingestellt bleiben, bis man Zwischenstadien bei der Cystinbildung finden kann. Was die Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen anbetrifft, so muss man nach Allem annehmen, dass die ganze Menge des als Schwefelmetall abspaltbaren Schwefels in ähnlicher Weise wie im Cystin gebunden sein kann, und dass also auch eine entsprechende Menge Schwefel, welcher nicht in der Form von Schwefelalkali abgespalten wird, mit dem bleischwärenden Schwefel zusammengehört. Es wird also auch durch diese Untersuchungen bezeugt, dass in der Hornsubstanz, in den Menschenhaaren und in dem Serumalbumin aller Schwefel in cystinähnlicher Weise gebunden sein kann. Dies scheint auch für das Serumglobulin zutreffend zu sein. Die Schalenhaut des Hühnereies, wenn sie eine einheitliche Substanz ausmacht, kann höchstens  $\frac{3}{4}$  des Schwefels in der Form einer cystin-gebenden Gruppe enthalten;  $\frac{1}{4}$  muss in anderer Form gebunden sein. — Für das Fibrinogen stimmen die Ergebnisse recht gut mit der Annahme überein, dass die Hälfte des Schwefels cystinartig gebunden ist. Es würde also, wenn die „cystingebende Gruppe“ zwei Schwefelatome enthält, vier Schwefelatome enthalten. — In dem Ovalbumin kann nur etwa ein Drittel des Schwefels cystinartig gebunden sein. Da es möglich ist, etwa ein Drittel des Schwefels in der Form einer flüchtigen schwefelhaltigen Substanz zu erhalten, ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Schwefel dieses Eiweiss in drei verschiedenen Formen gebunden ist. Wenn man auch da zwei Schwefelatome in der cystingebenden Gruppe annehmen darf, würde das Ovalbumin sechs Schwefelatome in der Molekel enthalten. Das Casein mit 0,06—0,07 Proc. bleischwärendem Schwefel würde nur etwa ein Zehntel des Schwefels in der cystingebenden Gruppe enthalten; wenn das Casein wirklich ein chemisches Individuum ist, muss die Moleculargrösse desselben auffallen, auch wenn die „cystingebende Gruppe“ nur ein Schwefelatom enthält. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 34, 207.) *w*

### Experimentelle Untersuchungen über das Dormiol.

Von Eugen Baroch.

Verf. berichtet über mehrere Versuchsreihen an Kaninchen mit Dosen von 0,5—4,0 g des durch Vereinigung von Chloralhydrat mit Amylenhydrat hergestellten Mittels. An den Injectionsstellen zeigten sich Reizerscheinungen. Im Uebrigen hält das Mittel in seiner Wirkung zwischen denen seiner Componenten die Mitte. (*Allg. med. Central-Ztg.* 1902. 71, 25.) *sp*

### Zur Behandlung des Krebses mit Cancroin.

Von Jacoby.

Verf. hat in zwei Fällen mit dem von Adamkiewicz hergestellten Mittel, dessen chemische Untersuchung einen Gehalt von 4,26 Proc. Phenol ergab, keinerlei günstige Beeinflussung feststellen können, will indessen die Versuche fortsetzen. (*Allg. med. Central-Ztg.* 1902. 71, 14.) *sp*

Die Natur und der Ursprung des Giftes von *Lotus arabicus*. Von W. R. Dunstan u. T. A. Henry. (*Phil. Trans. Roy. Soc.* 1901. 205, 515.)

Zur Kenntniss des Phosphor-, Calcium- und Magnesium-Umsatzes bei Pflanzenfressern. Von F. Tangl. (*Arch. Physiol.* 1902. 89, 227.)

Einige Modificationen des Blutes in der Chloroform-Anästhesie. Von Loewy. (*La Semaine médicale* 1902. 22, 61.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Das Vorkommen von Manganerzen in Gesellschaft von Eisenerzen bei Platten in Böhmen und Johanngeorgenstadt in Sachsen.

Von Josef Lowag.

Die Manganerzvorkommen bei Platten und Johanngeorgenstadt bestehen in Stöcken und durch taube Mittel durchbrochenen Gängen im Granit und Glimmerschiefer. Sie bilden wahrscheinlich die Fortsetzung des Eibenstöcker Gangzuges nach Böhmen. Es treten mehrere solcher Manganerzgänge auf bei Platten, Hirschenstand, Breitenbach und Neuhammer. Die Gangmasse besteht aus Hornstein, Quarz, Eisenrahm, Rotheisenstein, Polianit und Pyrolusit. Die Mächtigkeit der Gänge schwankt zwischen 0,25—1 m. Die sächsischen Manganerzgänge, die stets mit Eisenerzen vergesellschaftet sind, sind auf die krystallinischen Schiefer und den Erzgebirgsgranit von Schwarzenberg, Schneeberg, Eibenstock und Johanngeorgenstadt angewiesen. Bei Schwarzenberg war manganhaltiger eisenschüssiger Gangquarz als „Quarzbrockenfels“ bekannt. Neuere Untersuchungen zeigen, dass dieser Quarzbrockenfels, sowie die mit demselben vergesellschafteten Eisen- und Manganerze gangförmige Vorkommen sind. Man unterscheidet 8 Gangzüge. Es kommen 15—20 m mächtige Erzkörper vor. Das Nebengestein ist in der Nähe der Gänge häufig zersetzt und stark mit mulmigem Eisenerz oder anderen Mineralien angereichert. Die Mineralien der Gangmasse zeigen Uebergänge in chemisch verwandte Erzkörper. Die Eisenerze treten nieren- oder nesterweise in der Gangmasse auf, sie bestehen aus Roth-, Schwarz-, Braun-, Gelb- und Glanzeisenerz, sie bilden oft bis zu 10 und 20 m mächtige Eisenmassen. Der Eisengehalt beträgt nur 25—35 Proc., sie sind ausserdem sehr kieselig. Roth- und Brauneisenerz zeigen häufig Pseudokrystalle nach Kalkspath, Braunspath etc. Manganerze treten in überwiegenden Mengen in denjenigen Gängen auf, die Gneiss und Glimmerschiefer als Nebengestein besitzen. Die Manganerze dieses Gebietes bestehen aus: Psilomelan, Pyrolusit, Polianit, Hausmannit, Braunit, Manganit, Wad, Manganocker. Verf. bespricht noch die Entstehungsursachen der Gangspalten, die jetzt bestehenden Bergbaue und die Production Ende der 50er Jahre. Der sächsische Braunsteinbergbau ist nichts als die Gewinnung eines Nebenproductes beim Abbau der Eisenerzgänge. (*Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw.* 1902. 50, 73, 90.) *u*

## 12. Technologie.

### Ueber Anreicherung der Phosphorite mit Kalkphosphat.

Von K. J. Lissenko.

Verf. ging von der Ansicht aus, dass Kalkphosphat in den Phosphoriten nur als Cementationsmittel für Sand oder Sand und Thon dient, sich also mechanisch von den letzteren trennen lassen dürfte. Quarz (Quarzsand) besitzt kein ausgesprochenes Adhäsionsvermögen und lässt sich in Folge eines Härtegrades von ca. 7 nicht leicht zerkleinern, Kalkphosphat dagegen ist zerbrechlich, kann also leicht zerkleinert und gepulvert werden. Wenn man nun den Phosphorit glüht, zerkleinert, in einem nicht besonders harten Gefässe zerreibt und durch ein Sieb mit entsprechender Maschenweite gehen lässt, sollte die durchgesiebte Masse an Kalkphosphat reicher sein, als der ursprüngliche Phosphorit; das Glühen ist erforderlich, weil rohe Phosphorite hart sind und sich nur schwer pulvern lassen. Vorgenommene Versuche haben die Richtigkeit der angeführten Annahme bestätigt, und es zeigte sich, dass das Pulvern am besten in Porzellan-schalen erfolgt und das Pulver dann durch ein Sieb mit 5000 Maschen pro qcm zu schlagen ist. Alles Gesagte bezieht sich auf thonfreie Phosphorite; bei grösserem Thongehalte dürfte das Verfahren eine Aenderung erfordern, es wurden aber diesbezüglich keine Versuche gemacht. Der Ersatz der Porzellan-schale durch einen Holzmörser gab unbefriedigende Resultate. Bei Behandlung von Woronesher Phosphorit mit 15,98 Proc. Phosphorsäuregehalt in einem Porzellanmörser so lange, bis 55 Proc. des Minerals das Sieb durchpassirt haben, enthielt die durchgesiebte Masse



21,5 Proc.  $P_2O_5$ , der auf dem Sieb verbliebene Theil 9,3 Proc.  $P_2O_5$ ; es werden also 75 Proc. des Phosphorsäuregehaltes der Phosphorite dabei ausgenutzt. Der gemahlene und angereicherte Phosphorit giebt jedoch an kohlenensäurehaltiges Wasser ebenso wenig Phosphorsäure ab, wie der rohe; er kann also direct als Dünger für Schwarzerde (humusreiche Böden) nicht dienen und muss auf Superphosphate verarbeitet werden. Der natürliche Woronesher Phosphorit enthält 43,96 Proc.  $SiO_2$ , 22,02 Proc.  $CaO$  und 3,9 Proc.  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ , das angereicherte Phosphoritmehl aber 33,2 Proc.  $SiO_2$  und 4,47 Proc.  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . Während also der Phosphorsäuregehalt von 16 auf 21—22 Proc. wächst, steigt durch die Behandlung der Gehalt an Sesquioxiden nur von 3,9 auf 4,47 Proc.; das angereicherte Phosphoritmehl ist also zur Superphosphat-Fabrikation besser geeignet. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1901. 35, 825.) *iz*

#### Mittheilungen über Wassergas.

Von Gerdes.

Verf. nennt die Betriebsergebnisse der Gasanstalten Bremen, Posen, St. Gallen, Genf, welche (zur Unterstützung der Kohlengasfabrikation) mit Oel carburirtes Wassergas nach dem System Humphreys und Glasgow<sup>8)</sup> erzeugen. Im Allgemeinen werden nach diesem Verfahren gewonnen aus 1 kg Koks 1,6—1,9 cbm carburirtes Gas, von der Leuchtkraft 12—24 H.-K. und dem Heizwerth 4500—5100 c. Man braucht für 1000 cbm Gas etwa 24 kg Hallenser Oel (spec. Gew. 0,89 bis 0,92), das sich zur Zeit auf etwa M 7,25 pro 100 kg berechnet. Versuche über Herstellung von reinem Wassergas führten zu dem Ergebniss, dass sich die Gasausbeute nicht wesentlich ändert (?), woraus hervorgeht, dass bei dem Process der Carburirung ebenso viel Wärme für die Erhitzung des Carburators aufzuwenden ist, wie für die Mehrerzeugung von reinem Wassergas. Es gelang auch anstandslos, Steinkohle direct zu vergasen, sofern etwa die Hälfte durch Koks ersetzt wurde. Von anderen Systemen bespricht Verf. dasjenige von Dellwik, nach welchem man in Erfurt benzolcarburirtes Wassergas mit wenig günstigem Erfolge herstellt<sup>9)</sup>. In Pforzheim hat das nämliche System zu Anständen geführt durch den geringeren Heizwerth des Gases (etwa 3100 c), welcher sich beim Motorbetrieb nachtheilig bemerkbar machte. Die auf die Verwendung von reinem Wassergas gesetzten Hoffnungen haben sich nicht erfüllt. (Journ. Gasbeleucht. 1901. 44, 933.) *r*

#### Die industrielle Bedeutung von Agar-Agar.

Von N. W. Sokolow, N. W. Schmelling und S. J. Lewites.

Im russischen Ackerbau-Ministerium wurde die Frage angeregt, ob die wachsende Einfuhr von Agar-Agar der heimischen Obstzucht keine Schmälerung verursacht. Die Verf. wurden von der chemischen Section der Russischen Technischen Gesellschaft zur Prüfung dieser Frage beauftragt. Wie sich nun aus den gesammelten Daten erweist, wird Agar-Agar in Russland weder als Appreturmittel in den Zeugdruckereien, noch als Klärmittel (unter Benutzung von basischen Bleisalzen) verwendet; in 2-proc. Lösung dient Agar zur Hervorbringung von Abdrücken dünnster Gegenstände, wo nämlich Gypsteig wegen seiner Klebrigkeit überhaupt nicht oder nur schwer verwendbar wäre. Mit Glycerin werden aus Agar-Agar feine Pomaden zum Bestreichen der Hände hergestellt; in der bakteriologischen Praxis dient es als Nährboden zur Bakterienkultur. Der Versuch, Agar-Agar in die Pulverfabrikation einzuführen, blieb erfolglos. Die grösste Nachfrage nach Agar herrscht im Conditoreigeschäft. Es wird hier in verschiedene Pastillen, Marmeladen und Gelées hineingegeben und ersetzt die früher benutzte Gelatine. Nach Angabe der Fabrikanten gestattet der Zusatz von Agar-Agar einerseits, die Zuckermenge im Fruchtteig der Marmeladen zu vergrössern, also letztere zu verbilligen, andererseits verlieren manche besonders nicht ganz ausgereifte Aepfelgattungen beim Lagern den Bindestoff, können also ohne Zugabe eines Klebemittels zu Pastillen überhaupt nicht verarbeitet werden. Diese Angaben lehren, dass Agar-Agar nicht als Surrogat für Fruchtmassen, sondern nur als Ersatz der Gelatine dient; im Vergleich mit letzterer aber besitzt Agar-Agar als leicht lösliches Kohlenhydrat höheren Nährwerth, unterliegt nicht, wie feuchter Leim, der Fäulnisgährung, und während sogar die besten Handelssorten von Gelatine noch verschiedene Beimengungen, sogar Schwefelsäure enthalten, ist Agar-Agar auch von diesem Fehler frei. Aus angeführten Gründen sollte nach Meinung der Verf. die Verwendung von Agar-Agar statt Gelatine, gegenüber welcher es auch eine höhere Gelatinirungsfähigkeit besitzt, auf keine Bedenken stossen. (Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1901. 35, 815.) *iz*

#### Ueber Rohsaft-Reinigung.

Von A. Berkefeld.

Verf. hat durch Ausfällung des Eiweiss mit einem neuen (noch ungenannten) Präparat und durch Filtration der Fällungen vor weiterer Saftbehandlung sehr gute Resultate erlangt; nach Analysen von Alberti & Hempel findet keinerlei Inversion statt, und ceteris paribus werden fast doppelt so viel Eiweissstoffe abgeschieden als sonst. (D. Zuckerind. 1902. 27, 270.)

Die angeführten Analysen betreffen leider nur Laboratoriumsproben mit 250 bis 500 cem Rübensaft. *λ*

<sup>8)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 266.

<sup>9)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 195.

#### Lehmkuhl's Verfahren.

Von Pillhardt.

Verf. hat bei 3-wöchentlicher Arbeit die Angaben des Erfinders durchaus zutreffend gefunden, da aber diese Zeit eine zu kurze ist, kann er weder endgültig urtheilen, noch Zahlen angeben. — Lehmkuhl selbst beschreibt nochmals Sinn und Zweck seiner Arbeitsweise, für die er sehr grosse Ersparnisse berechnet. (D. Zuckerind. 1902. 27, 264.) *λ*

#### Ueber Saftfänger.

Von Heckmann.

Anlässlich der Mittheilung Ehrenstein's erinnert Verf. an die von ihm construirten Saftfänger, die sich auch zum Niederschlagen der hohlen Schaumbläschen vortrefflich bewährten. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 453.) *λ*

#### Anfänge der französischen Rübenzucker-Industrie.

1800: Erste Versuche in St. Ouen und Chelles bei Paris, ohne Erfolg. 1804: Derosne klärt mit Thonerde und benutzt so geklärte Säfte und Sirupe zum Decken der Füllmasse. 1808: Zuckerfabrik in Roche (Dep. du Doubs), ohne Erfolg. 1811: Derosne klärt nach Hermbstädt's Verfahren mit Kalk. 1812: Bonmatin klärt mit Kalk und neutralisirt dann mit Schwefelsäure. 1812: Derosne wendet Knochenkohlen-Pulver an. 1813: Derosne empfiehlt die „doppelte Verdampfung“, um so 50 Proc. Brennmaterial zu sparen. 1816: Blumenthal nimmt ein Patent auf ein Vacuum. 1822: In Famars bei Valenciennes werden die ersten Taylor'schen Kochpfannen mit Dampfschlangen aufgestellt. 1823: Dumont und Derosne führen geschlossene Knochenkohlenfilter ein. 1827: Degrand stellt in Marseille das erste Vacuum auf. 1828: Roth verbessert das Vacuum. 1833: Derosne und Cail erfinden eine einfache Condensation dazu. 1833: Mathieu de Dombasle erfindet die Maceration. 1837: Schützenbach macerirt getrocknete Rüben (was schon 1807 Götting empfahl). 1837: Derosne und Dumont führen die Wiederbelebung der gekörnten Knochenkohle ein. (Sucr. indigène 1902. 59, 201.) *λ*

#### Rohr- und Rübenzucker.

Von Herzfeld.

Verf. bespricht die bei den Zucker verzehrenden und umarbeitenden Kreisen Deutschlands noch immer herrschenden Vorurtheile, dass Raffinade aus Rohrzucker süsser und reiner sei als solche aus Rübenzucker, und weist abermals deren völlige Grundlosigkeit nach. (D. Zuckerind. 1902. 27, 292.) *λ*

#### 14. Berg- und Hüttenwesen.

##### Cermak-Spirek-Schüttröstofen.

Von E. Zay und A. Francis.

Der in Quecksilberhütten verwendete Schüttröstofen System Cermak-Spirek ist jetzt in Oneta bei Bergamo zum ersten Male für andere Erze in Gebrauch genommen worden, es handelt sich hier um Röstung von Galmeierzen und Waschwerksproducten mit 30—33 Proc. Zink. Der Ofen hat einen Fassungsraum von 20 t. Die ursprünglich vorhandenen zwei Feuerungen gaben nicht die zur Reduction nöthige Hitze, mit einer einzigen durch die Länge des Ofens gelegten Feuerung erreicht man jetzt die vollständige Calcination. Für teuchte Waschproducte musste noch ein Trockenraum angefügt werden, welcher durch die Abhitze der Röstgase geheizt wird. Der Ofen besorgt jetzt die automatische Mischung des Erzkleines, nutzt die Wärme gut aus und röstet vollständig ab. Die Schüttröstofen zeigen bei Röstung feinpulveriger Erze grosse Brennmaterial-Ersparnis: Ein Flammofen soll mindestens 13 Proc., ein Oxland-Ofen 10 Proc. Steinkohle vom Röstmaterial-Gewicht brauchen, der Schüttröstofen nicht mehr als 7 Proc. Pro Tonne gerösteten Galmei stellen sich die Kosten für Kohlen jetzt auf M 4—4,40. Für feine Waschzeuge war der Kohlenverbrauch etwas höher, erreichte aber nicht 9 Proc. Die Kosten pro 1 t gerösteten Galmei bleiben unter 5 M. Alle 2 Std. wird der Ofen entleert, die 4 Trichter liefern je 0,8 t Röstgut, der Ofen setzt also in 24 Std. ca. 10 t durch. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 85.) *u*

##### Der Martinkippofen als Roheisenfrischapparat.

Von K. Stobrawa.

Die Entkohlung eines Roheisenbades wird mit Hilfe einer hohen Badtemperatur sehr schnell in der Bessemerbirne wie im Martinkippofen erreicht. Die Erhöhung der Badtemperatur geschieht in der Birne durch Verbrennung des Siliciums, im Kippofen durch Mischen des Roheisenbades mit einem Stahlbad. Talbot führt den letztgenannten Frischprocess in der Weise aus, dass er Erz mit der zurückbleibenden Stahlcharge überhitzt und alsdann das Roheisen zusetzt. Dabei entsteht eine sehr starke Reaction, welche bewirkt, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs eine sehr unvollständige ist. Diesen Uebelstand will Verf. dadurch beseitigen, dass er z. B. zu einem restirenden Stahlbad von 40 t mit 0,3 Proc. C 20 t flüssiges Roheisen mit 3,5 Proc. C setzt, das Gemisch einige Zeit unter scharfer Hitze stehen lässt und nach Erreichung der genügenden Temperatur mit dem Erzzusatze beginnt. Eine Reaction tritt beim Eingiessen des Roheisens auch ein durch Verbrennung von Silicium und Mangan, dieselbe ist aber nicht stark. Hat das Bad



den gewünschten Entkohlungsgrad erreicht, so wird ein Theil abgegossen und nach dem Martinofen gebracht. Beim Duplexprocess kann die im sauren Converter vorgeblasene Charge der sauren Schlacke wegen nicht direct in den Martinofen gekippt werden, sondern muss aus der Pfanne durch eine am Boden befindliche Oeffnung unter Zurückhaltung der Schlacke abgelassen werden. Die Charge muss deshalb auch wesentlich wärmer sein. Da der Talbotprocess nun kein Qualitätsmaterial, sondern nur ein mittelhartes Product mit etwa 0,13 Proc. C liefert, so schlägt Verf. vor, im Martinkippfen die partielle Entkohlung des Roheisens, im fest stehenden Siemens-Martinofen das Fertigmachen der Charge vorzunehmen. Im Talbotofen beansprucht die Entkohlung von 20 t Roheisen  $1-1\frac{1}{2}$  Std., das Fertigmachen der 60 t  $3\frac{1}{2}$  Std. Wird dagegen das theilweise entkohlte Material (20 t) dem Kippfen entnommen und im fest stehenden Martinofen fertig gemacht, so können diese 20 t in  $1\frac{1}{2}-2$  Std. als Qualitätsmaterial in allen Härtestufen zum Abstich fertig sein. Während also ein Talbotofen allein in 5 Std. 20 t Flusseisen gewöhnlicher Qualität liefert, bringt ein solcher und ein fest stehender Ofen (mit 10 t Schrott) in 4 Std. 30 t Flusseisen jeder Qualität aus. Ein Talbotofen von 60-80 t könnte 3 Martinöfen versorgen. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 213.) "

Die Bergwerksindustrie Sumatras. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenwesen 1902. 50, 82.)

Ueber Gestellkühlung der Hochöfen. Von Wedberg. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 97.)

Der Hochofen zu Widlitz (Russland). Von Anderberg. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 98.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Ueber die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse.

Von W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss.

Apparate, welche ein bequemes Arbeiten durch Schmelzelektrolyse gestatten, sind noch nicht beschrieben worden. Die alten Bunsen'schen Apparate sind nur für ganz schwache Ströme bis höchstens 4-5 A. berechnet und sehr complicirt in der Construction. Auch die Borchers'schen Apparate erwiesen sich für die Zwecke der Verf. als unbrauchbar. Es ist den Verf. nun gelungen, Vorrichtungen zu construiren, welche sich von den bis jetzt beschriebenen namentlich dadurch unterscheiden, dass sie das Arbeiten mit relativ kleinen Substanzmengen gestatten und ausserordentlich leicht zu bedienen sind. Die Darstellung von Cer, sowie von Neodymmetall ist in vollkommen befriedigender Weise gelungen; auch das Lanthan wurde schon in grösseren Mengen dargestellt, so dass diese bisher schwer zugänglichen Metalle nunmehr auf sehr bequeme Weise und in beliebigen Quantitäten erhalten werden können. Ueber die Construction der betreffenden Apparate und die Ausführung der Elektrolyse kann hier nicht eingehend berichtet werden. Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Cermetalles sind Untersuchungen im Gange. Das Neodym ähnelt dem Cer in vieler Beziehung, unterscheidet sich von demselben jedoch schon äusserlich durch seine Farbe; es ist rein silberweiss, besitzt lebhaften Metallglanz, während das Cer eisengrau ist. Die Härte ist grösser als beim Cer, auch liegt der Schmelzpunkt bedeutend höher. Es ist ductil und lässt sich zu Blech aushämmern. An der Luft hält es sich weniger gut als Cer. Ferner wurden Versuche zur Darstellung von Legierungen der Cermetalle unter einander und mit anderen Metallen ausgeführt. (Lieb. Ann. Chem. 1901. 320, 231.)  $\delta$

### Ueber die elektrolytische Oxydation von *p*-Toluylsäure.

Von H. Labhardt und R. Zschoche.

Die Verf. haben versucht, die *p*-Toluylsäure elektrolytisch zu oxydiren, und sind zu den folgenden Ergebnissen gelangt. Es kommt dabei nicht nur auf die Stromdichte und das Anodenpotential an, sondern auch auf die Concentration der Lösungen, Anwesenheit von anderen Stoffen, wie Kaliumhydroxyd, und deren Menge und auf die Natur des Anodenmaterials. Es scheint nicht möglich zu sein, *p*-Toluylsäure mit quantitativer Stromausbeute in Terephthalsäure überzuführen. Arbeitet man mit hohen Stromdichten und Anodenpotentialen, so wird zwar viel Sauerstoff aufgenommen, aber derselbe wirkt so energisch, dass er die Substanz grösstentheils verbrennt; will man dagegen möglichst viel Terephthalsäure erhalten, so muss man Bedingungen wählen, bei welchen ein grosser Procentsatz des Sauerstoffs unwirksam entweicht. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 93.)  $d$

### Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfites durch Dinatriumsulfat in cyanalkalischen Messingbädern.

Von A. Fischer.

Das früher vom Verf. mitgetheilte Recept<sup>10)</sup> für cyanalkalische Kupferbäder bewährt sich nicht für Messingbäder. Die Niederschläge werden matt, braun und fleckig. Blanke messingfarbige Niederschläge erhält man dagegen, wenn man in 1 l Wasser gemeinsam löst: 4 g Natriumcarbonat calc., 20 g Natriumsulfat calc., 24 g Dinatriumsulfat calc. (entsprechend

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 8.

48 g krystallisirten Salzes) und 2 g Chlorammonium und dieser Lösung ebenfalls gemeinsam gelöst zusetzt: 20 g Cyankupferkalium, 20 g Cyanzinkkalium und 1 g Cyankalium. Das so hergestellte Bad arbeitet am besten mit der Stromdichte  $ND_{100} = 0,3$  A. und etwa 3 V. Spannung. (Elektrochem. Ztschr. 1902. 8, 247.)  $d$

## 16. Photochemie. Photographie.

### Casein als Träger der lichtempfindlichen Silbersalze.

Bei den bisherigen Versuchen, Casein statt des Albumins als Träger der lichtempfindlichen Salze zu benutzen, wurde das feste Casein durch Alkalien aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Die empfindlichen Gemenge von Chlorsilber mit Silbercasein erwiesen sich aber als nicht genügend widerstandsfähig gegen die verschiedenen Bäder. Otto Buss hat nun gefunden, dass man das Casein auch mit verdünnten organischen und anorganischen Säuren aufschliessen kann, wodurch man Schichten erhält, denen die bisherigen Mängel nicht anhaften. Derartige saure Caseinlösungen bilden in der Hitze eine gelatinöse Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Das Casein kann in solchen Schichten durch Haloidsalze oder alkalische Sulfate unlöslich gemacht werden. Die Schichten sind dann so zähe wie Leder und werden von Flüssigkeiten gut durchdrungen. Durch Glycerinzusatz kann man ihnen jeden Grad von Biegsamkeit geben. Wenn man sie mit einem neutralen oder schwach sauren Silberbade sensibilisirt, eignen sie sich zum Auscopiren. Solches Papier copirt rasch, in angenehmen Tönen und ist lange Zeit haltbar. Es tont leicht in Rhodan- oder neutralen Goldbädern und dem Tonfixirbade und wird in gewöhnlicher Weise fixirt. Die Schicht ist ungewöhnlich zähe, dabei aber biegsam und sehr widerstandsfähig gegen mechanische Einflüsse. Die auf diesem Papiere gefertigten Bilder sind sehr haltbar. (Photography 1902, 14, 22 durch Phot. Wochenbl. 1902. 28, 45.)  $f$

### Die chemischen Vorgänge beim Verstärken mit Rhodanquecksilberlösung.

Von Georg Hauberrisser.

Unter dem Namen „Agfa“-Verstärker bringt die Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin<sup>11)</sup> eine Mischung von Doppelsalzen des Mercurirhodanids mit den Rhodaniden oder Chloriden der Alkalien, bezw. des Ammoniums oder der alkalischen Erden in den Handel, die in einem einzelnen Bade eine grau-schwarze Verstärkung erzeugt. Verf. suchte zu ermitteln, was bei der Einwirkung dieses Verstärkers auf das Silberbild des Negatives entsteht. Wahrscheinlich reducirt das Silber des Negatives die Quecksilberverbindung zu metallischem Quecksilber nach der Gleichung:  $Ag_2 + Hg(SCN)_2 = Ag_2(SCN)_2 + Hg$ . Da aber das Siberrhodanid sowohl in Ammoniak, als auch in Natriumthiosulfat löslich ist, so muss durch Einwirkung dieser beiden Substanzen das Bild wieder heller werden. Praktische Versuche ergaben, dass durch Nachbehandlung des verstärkten Negatives mit Natriumthiosulfat das Silberbild in der That abgeschwächt wird, während es bei der Einwirkung von Ammoniak eine weitere Kräftigung erfährt. Es schien möglich, dass durch diese Einwirkung des Ammoniaks eine Amidoverbindung entsteht; dies würde aber das Vorhandensein einer Quecksilberoxydulverbindung voraussetzen, die im Agfa-Verstärker nicht vorhanden ist. Dagegen fand Verf., dass durch Einwirkung von überschüssigem Agfa-Verstärker auf fein vertheiltes metallisches Quecksilber sich eine Oxydulverbindung bildet, welche durch Ammoniak geschwärzt werden kann. Bei der Verstärkung mit Rhodanquecksilberlösung wird demnach sehr wahrscheinlich zunächst metallisches Quecksilber gebildet, das sich mit überschüssigem Verstärker zu weissem Quecksilberrhodanür verbindet; durch Behandeln mit Ammoniak wird diese Verbindung geschwärzt, durch Natriumthiosulfatlösung aber gelöst. Bei längerer Einwirkung des Agfa-Verstärkers auf das Negativ wird dasselbe allmählich vollständig gebleicht. Derselbe eignet sich daher nur für geringere Verstärkungen bei kurzer Einwirkung. (Phot. Rundschau 1902. 16, 29.)  $f$

## 17. Gewerbliche Mittheilungen.

### Die Anwendung des Imprägnirverfahrens Hasselmann auf Schwellen und Nutzholz.

Das Verfahren wird von den Märkischen Imprägnirwerken in Berlin betrieben und besteht darin, die Hölzer in einer Mischung von Kupfer- und Eisenvitriol, Aluminiumsulfat und Kainit bei erhöhter Temperatur unter Druck zu kochen, wobei die Chemikalien mit den Zellwandungen des Holzes unlösliche Verbindungen bilden sollen. Die Hölzer werden zuerst gedämpft und dann evacuirt, dann wird in den Apparat die Imprägnirlauge gelassen, durch Dampfzutritt 1 at Ueberdruck und eine Temperatur von 120° erzeugt. Das Kochen dauert je nach Art und Beschaffenheit des Holzes 2-4 Std. Die Trocknung muss ohne schnellen Temperaturwechsel vorgenommen werden, da sonst Risse entstehen. Es bleiben noch 12 Proc. Wasser im Holze. Für 1 cbm Holz sind erforderlich: 2,5 kg Ferrosulfat, 2 kg Aluminiumsulfat, 1 kg Kupfersulfat und 1,5 kg Kainit oder Sylvinit, event. Chlorcalcium; ferner 170 kg Dampf. Der Arbeitslohn beträgt 30-40 Pf. (Glückauf 1902. 38, 104.)  $u$

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 48.