

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 5. April 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 28.)

No. 12. 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.

Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung für Wasserstoff.

Von K. Olszewski.

Im Jahre 1854 zeigte Kelvin gemeinsam mit Joule, dass der Wasserstoff während einer nicht umkehrbaren Expansion sich anders verhält als alle übrigen Gase. Verf. hat nun Versuche zur Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung unternommen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung für Wasserstoff $-80,5^\circ$ beträgt. Diese Zahl stimmt genügend mit der von Witkowski aus der Rose-Innes'schen Gleichung abgeleiteten überein ($-79,3^\circ$). Diese Uebereinstimmung der beiden Zahlen macht es interessant, die kritische Temperatur des Wasserstoffs auf Grund der vorauszusetzenden thermodynamischen Uebereinstimmung der kritischen Temperaturen der Luft und des Wasserstoffs, sowie der Inversionstemperatur der Luft (abgeleitet von Witkowski aus der Rose-Innes'schen Gleichung) zu berechnen. Nehmen wir die kritische Temperatur der Luft zu 133° absolut ($= -140^\circ$ C.) an, die Inversionstemperatur des Wasserstoffs zu $192,5^\circ$ absolut ($= -80,5^\circ$ C.), die der Luft zu 633° absolut ($= +360^\circ$ C.), so erhalten wir als kritische Temperatur des Wasserstoffs $40,4^\circ$ absolut, d. i. $-232,6^\circ$ C. Diese Temperatur weicht von der vom Verf. experimentell gefundenen ($-234,5^\circ$ C.) nur um $1,9^\circ$ ab. Auf Grund der vom Verf. mitgetheilten Versuche kann man schliessen, dass zum Verflüssigen des Wasserstoffs mit Hilfe der Kelvin'schen Erscheinung die Abkühlung desselben vor der Expansion bis unterhalb -200° nicht unumgänglich notwendig ist, dass vielmehr bei sehr guter thermischer Isolation des Apparates schon die Temperatur von ca. -100° , die mittels festen Kohlendioxydes und Aethers sehr leicht herzustellen ist, ausreichen könnte; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass eine stärkere Abkühlung mittels flüssiger Luft die Verflüssigung des Wasserstoffs fördert und beschleunigt. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1901. No. 9, 453.) γ

Notiz über die Löslichkeit des benzoësauren Silbers.

Von C. Liebermann.

In fast allen Handbüchern (Beilstein, Fehling, Wurtz, Gmelin-Kraut) findet sich die, wie Verf. festgestellt hat, falsche Angabe, dass benzoësaures Silber in Alkohol sehr leicht löslich sei. Benzoësaures Silber ist vielmehr in absolutem Alkohol sehr schwer löslich, 1 Th. des Silbersalzes bedarf 5910 Th. kalten und 2150 Th. siedenden Alkohols zur Lösung. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1094.) β

Charakteristik

von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol.

Von A. Hantzsch und E. Voegelen.

Die Verf. haben folgende empirische Methode gefunden, um zu erkennen, ob eine Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure ist. Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verlaufe der Dissociation in wässrig-alkoholischer Lösung einerseits von echten Säuren und andererseits von solchen Pseudosäuren, die sich, wie Violursäure, Chinonoxim, Nitramine, Nitroform, in wässriger Lösung partiell in die constitutiv verschiedenen Ionen der echten Säuren verwandeln, also von „Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie“. Die zu Tage tretenden Erscheinungen sind folgende: Die moleculare Leitfähigkeit aller Elektrolyte, also auch der Säuren und der Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie geht natürlich in wässrig-alkoholischer Lösung bei constanter Verdünnung, aber zunehmendem Alkoholgehalt stark zurück; jedoch nimmt die Leitfähigkeit von echten Säuren bei Zunahme des Alkohols stärker ab als die von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Erstere ergeben somit bei graphischer Darstellung des Dissociationsrückganges (mit den molecularen Leitfähigkeitswerthen als Ordinaten und den Verdünnungen in wässrigem Alkohol als Abscissen) steiler abfallende, die Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie flacher verlaufende Curven. Um danach eine Wasserstoffverbindung durch ihr elektrisches Verhalten in wässrigem Alkohol als Pseudosäure nachzuweisen, ist zunächst ihre Leitfähigkeit (bezw. Affinitätsconstante) in wässriger Lösung

zu bestimmen, sodann eine echte Säure mit annähernd gleicher Leitfähigkeit (bezw. Affinitätsconstante) aufzusuchen und schliesslich die Leitfähigkeit beider in wässrigem Alkohol bei derselben Verdünnung, aber zunehmender Menge des Alkohols, zu vergleichen. Geht hierbei die Leitfähigkeit der zu prüfenden Wasserstoffverbindung langsamer zurück, so dass sie mit steigender Alkoholmenge zu einer stärkeren Säure wird, so ist die Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1001.) β

Ueber die Trennung der Phenylparaconsäure in ihre optisch activen Componenten. Von Ad. Kreuz. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 127.)

Die Entwicklung der Chemie. Von F. W. Clarke. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 117.)

Ueber die Dissociation des Chloralhydrates und Chloralalkoholates in Lösungen. Von L. Bruner. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1901, No. 9, 464.)

3. Organische Chemie.

Ueber die der Sorbinsäure

homologen ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen.

Von O. Doebner.

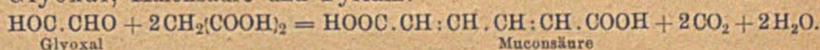
Die vom Verf. vor Kurzem¹⁾ ausgeführte Synthese der Sorbinsäure aus Krotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin hat auch den Weg für die Synthese des bisher unbekanntes Anfangsgliedes dieser Reihe von Säuren, der β -Vinylacrylsäure, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH}$, und der kohlenstoffreicheren Glieder der Sorbinsäurereihe vorgezeichnet. Wie Verf. zeigt, gelingt es, aus den ungesättigten Aldehyden der Acroleinreihe durch Wechselwirkung mit Malonsäure und Pyridin, wenn auch, namentlich bei den kohlenstoffreicheren Aldehyden, zum Theil mit weit geringerer Ausbeute, die Säuren der Sorbinsäurereihe synthetisch darzustellen, nach dem allgemeinen Schema:

$\text{R}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 = \text{R}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
In vorliegender Arbeit wird zunächst die aus Acrolein und Malonsäure entstehende β -Vinylacrylsäure und dann die aus α -Methyl- β -äthylacrolein hergestellte, in Gemeinschaft mit Weissenborn untersuchte γ,ϵ -Dimethylsorbinsäure beschrieben. — Die β -Vinylacrylsäure, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH}$, krystallisirt aus Aether in langen, farblosen Nadeln, aus Petroläther in feineren, prismatischen Nadeln, die das Licht mit stahlblauer Farbe reflectiren; Schmelzp. 80° . Beim Erhitzen auf $100-115^\circ$ wird sie allmählich sirupös und entwickelt dann plötzlich unter Zersetzung ein stechend riechendes Gas (wahrscheinlich Acrolein). Die Vinylacrylsäure ist äusserst hygroskopisch. — Die γ,ϵ -Dimethylsorbinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{COOH}$, ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von goldgelber Farbe, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Unter gewöhnlichem Luftdruck ist sie nicht ohne Zersetzung destillirbar; unter 20 mm Druck destillirt sie bei 165° unter geringer Zersetzung. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1136.) β

Synthese der Muconsäure aus Glyoxal und Malonsäure.

Von O. Doebner.

Analog der vor Kurzem²⁾ bewirkten Synthese der Fumarsäure durch Wechselwirkung von Glyoxylsäure, Malonsäure und Pyridin hat Verf. jetzt die Muconsäure synthetisch darstellen können aus Glyoxal, Malonsäure und Pyridin:



Die so erhaltene Muconsäure schmilzt genau bei 292° , ihr Methylester bei 158° . (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1147.) β

Ueber den Nachweis von Lysin und Ornithin.

Von R. O. Herzog.

Verf. versuchte, durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Lysin und Ornithin gut charakterisirte Producte zu gewinnen, die zur Erkennung geeignet sind. Die Basen verbinden sich sehr leicht mit dem Agens und liefern in guter Ausbeute Additionsproducte, welche jedoch nicht leicht krystallisiren und daher zur Lösung der Aufgabe nicht dienen;

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 241.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 50.

durch Behandlung mit starker Salzsäure aber werden sie recht glatt unter Ringschliessung in Hydantoine übergeführt, die gut krystallisieren. Aus Lysinchlorid wurde eine voluminöse, schwammige Masse erzielt, die sich unter dem Mikroskop als Krystallfilz erwies und beim Absaugen des Lösungsmittels bedeutend an Volumen verlor. Schmelzp. 183—184°. Die Analyse ergab: C = 65,55, H = 5,97, N = 15,46. — Das Ornithin wurde nach Schulze und Winterstein durch Spaltung von Arginin mit Barytwasser gewonnen; 9 g Arginin wurden in 540 ccm Wasser gelöst, dazu 16,5 g krystallisiertes Baryumhydroxyd gefügt und 1 Std. am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit Silbersulfat und dann wieder mit Baryumhydroxyd behandelt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Schwefelkohlenstoff zerlegt; nachdem vom ziemlich reichlichen Niederschlag an Schwefelsilber getrennt war, wurde eingeeengt, durch Baryumhydroxyd von der Schwefelsäure befreit, überschüssiger Baryt durch Kohlensäure gefällt und eingedampft. Darauf wurde wieder mit Wasser aufgenommen und das Carbonat des Ornithins von dem wenig vorhandenen Harnstoff getrennt. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man sich ohne Schwierigkeiten grössere Mengen Ornithin verschaffen. Zur Darstellung des Hydantoins verfuhr Verf. ebenso wie beim Lysin, auch ist die Substanz der oben erwähnten vollkommen ähnlich. Schmelzp. 191—192°. C = 64,95, H = 6,15, N = 15,86. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. **34**, 525.) ω

Ueber die Isolirung von Ketosen.

Von Carl Neuberg.

Verf. weist darauf hin, dass man in secundären asymmetrischen Hydrazinen vom Typus $C_6H_5 > N.NH_2$, besonders im Methylphenylhydrazin $C_6H_5 > N.NH_2$, ein ausgezeichnetes Reagens auf Ketosen besitzt. Nur die Ketozucker geben mit dieser Hydrazinbase ein Methylphenylosazon, während die Aldosen und Aminozucker vom Typus des Chitosamins dazu nicht befähigt sind. Die beiden letzteren liefern damit ausschliesslich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt werden können. Bei der praktischen Anwendung dieser Reaction zur Isolirung von Ketozuckern ist das α -Methylphenylhydrazin seinen Homologen vorzuziehen. Zwar geben auch α -Benzylphenylhydrazin und *asym.*-Diphenylhydrazin mit Ketosen Osazone, aber diese sind empfindlicher und krystallisieren schlechter als die Methylphenylosazone, die meist durch Schwerlöslichkeit und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Näher beschrieben werden von der *d*-Fructose das Methylphenyl-, Benzylphenyl- und Diphenylosazon, weiter das *d*-Arabinoketose-Methylphenylosazon, das Dioxyaceton-Methylphenylosazon, das Sorbose-Methylphenylosazon. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. **35**, 959.) β

Ueber Oxydationsproducte der Rhodeose.

Von Emil Votoček.

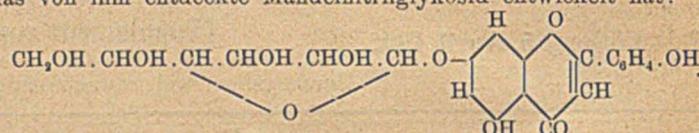
Bei der Oxydation der sirupösen Rhodeose mittels Bromwassers wurden zwei von einander verschiedene Monocarbonsäuren erhalten. Die erste, Rhodeonsäure, geht sehr leicht in ihr stark linksdrehendes Lacton über und giebt ein in Wasser sehr schwer lösliches, schön krystallisierendes Baryumsalz. Die zweite Säure, Isorhodeonsäure, hat weniger Neigung zur Lactonbildung, ist rechtsdrehend und giebt ein in Wasser leichter lösliches Baryumsalz. Die Trennung beider Säuren aus dem Oxydationsgemische gelingt leicht durch die erwähnten Baryumsalze. Mit Natriumamalgam reducirt, liefert das Rhodeolacton krystallisierte Rhodeose, $[\alpha]_D = +75,2^\circ$, also denselben Zucker, den Verf. seiner Zeit aus der sirupösen Rhodeose über das Methylphenylhydrazon gewann. Das Isorhodeolacton liefert bei der Reduction einen anderen Zucker, der ein unlösliches Hydrazon bildet, und dessen schönes Phenylsazon bei 190° schmilzt. Die sirupöse Rhodeose besteht also aus zwei Methylpentosen, der eigentlichen krystallisierten Rhodeose $[\alpha]_D = +75,2^\circ$ und einer Isorhodeose von niedrigerer Rotation. Damit ist das Drehungsvermögen der sirupösen Rhodeose $[\alpha]_D = +36^\circ$ erklärt. Durch Vergleich der krystallisierten Rhodeose mit der ihr isomeren Fucose, sowie der Derivate der genannten Zuckerarten kommt der Autor zu dem Schlusse, dass beide Methylpentosen höchst wahrscheinlich optische Antipoden sind. (*Kgl. böhm. Gesellsch. f. Wissensch., Sitzung vom 7. März 1902.*) jc

Ueber Apiose, eine β -Oxymethylerythrose.

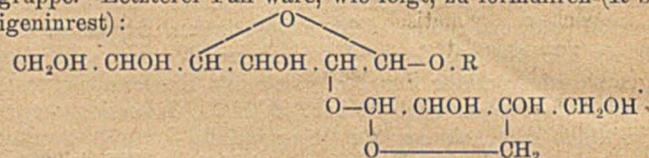
Von E. Vongerichten.

Die Untersuchung des Apiins, eines Glykosides der Petersilie, hatte ergeben, dass dasselbe mit Säure zunächst Apiose abspaltet und dann weiter in *d*-Glykose und Apigenin (Trioxy-1,3,4-flavon) zerfällt. Durch die Analyse ihrer Osazone wurde die Apiose als eine Pentose erkannt. Die Apiose nimmt unter den bis jetzt bekannt gewordenen Pentosen eine Ausnahmestellung ein. Apiose giebt weder Furfurol, noch zeigt sie die Phloroglucinreaction. Die neue Tetroxymonocarbonsäure, die aus der Apiose erhalten wurde, ist verschieden von den bekannten Säuren dieser Reihe, den Arabonsäuren, der Ribonsäure, den Xylonsäuren und der *d*-Lyxonsäure. Verf. nennt die Säure Apionsäure. Nach den wesentlichen Reactionen der Apiose und Apionsäure zu urtheilen, sind diesen Körpern

folgende Strukturformeln beizulegen: Das Disaccharid des Apiins ist aus β -Oxymethylerythrose und *d*-Glykose zusammengesetzt. Es kommt dem Glykoseapigenin, dem Zwischenproduct zwischen Apiin und Apigenin, eine Structur zu, wie sie Emil Fischer (β -Oxymethylerythrose) für das von ihm entdeckte Mandelnitrilglykosid entwickelt hat:



In analoger Weise dürfte wohl die überwiegende Zahl der Glykoside constituirt sein. Für den Spaltzucker des Apiins zieht Verf. eine Formel vor, in welcher die Möglichkeit eines sterischen Einflusses auf die Aldehydbindung desselben an Apigenin wenigstens angedeutet ist dadurch, dass die Pentose des Spaltzuckers entweder direct gebunden ist an die Aldehydgruppe der *d*-Glykose unter Aufhebung des Anhydridsauerstoffs oder wenigstens an die in α -Stellung zur Aldehydgruppe stehende secundäre Alkoholgruppe. Letzterer Fall wäre, wie folgt, zu formuliren (R bedeutet den Apigeninrest):

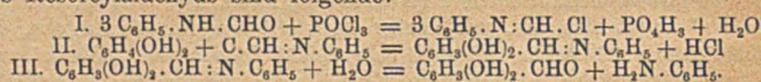


(*Lieb. Ann. Chem.* 1902. **321**, 71.)

Ueber eine neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

Von Otto Dimroth und Rudolf Zoeppritz.

Die Verf. wollten versuchen, ob das Verfahren des D. R. P. 41751 der Farbwerke Höchst verallgemeinert werden könnte, nach welchem aus Benzanilid und substituirten Benzaniliden in Wechselwirkung mit tertiären aromatischen Aminen unter der Einwirkung von Phosphorychlorid Anile aromatischer Amidoketone entstehen, aus denen durch Spaltung mit Säuren die Ketone selbst leicht hergestellt werden können. Es bildet sich dabei zunächst Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$, welches dann z. B. mit Dimethylanilin reagirt, unter Abspaltung von Salzsäure und unter Bildung des Phenylimins des *p*-Dimethylamidobenzophenons: $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HCl$. In analoger Weise konnten aus Formanilid die Anile substituirt aromatischer Aldehyde gebildet werden. Zwischenproduct wäre dann in diesem Falle das an sich wohl nicht beständige Formanilidimidchlorid: $\frac{H}{Cl} > C : N \cdot C_6H_5$. Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction thatsächlich so verläuft, allerdings nicht zwischen Formanilid und tertiären aromatischen Aminen, wohl aber mit mehrwerthigen Phenolen, von denen bis jetzt Resorcin und Pyrogallol näher untersucht wurden. Es bilden sich dabei in glatter Weise die Anile des schon bekannten Resorcy- und Pyrogallolaldehyds, welche durch Erwärmen mit verdünntem Alkali gespalten werden können. — Die Gleichungen für die Synthese des Resorcyaldehyds sind folgende:



Beim Aufarbeiten der Reactionsmasse erhält man nicht die Anile als solche, sondern als salzsaure Salze der Hydrate, also beispielsweise nicht das Anil des Resorcyaldehyds, sondern vielmehr das Resorcyaldehyd. Anilinchlorhydrat, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, HCl. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. **35**, 993.) β

Ueber die Condensation von Aethylmethylketon mit Benzaldehyd.

Von C. Harries und G. Hans Müller.

Bei der Condensation von Aethylmethylketon mit Benzaldehyd entstehen zwei von einander verschiedene Benzaldehyde, und zwar das eine fast quantitativ beim Schütteln von Benzaldehyd mit Aethylmethylketon und verdünnter Natronlauge, das andere beim Sättigen eines Gemisches der beiden Componenten mit Salzsäure. Wie aus den Untersuchungen der Verf. hervorgeht, kann man endgültig dem Condensationsproduct in alkalischer Lösung die Formel α - $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, demjenigen mit Salzsäure die Formel: γ - $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ zuweisen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. **35**, 966.) β

Ueber die Oxydation des *p*-Oxybenzaldehyd-phenylhydrazons und einiger Derivate zu α -Diketonosazonen.

Von Heinrich Biltz und Otto Amme.

Luftoxydationsversuche mit den Phenylhydrazonen des *m*-Oxybenzaldehyds und einiger Derivate.

Von Heinrich Biltz und Otto Kammann.

In der ersten Abhandlung wird gezeigt, dass das Phenylhydrazon des *p*-Oxybenzaldehyds in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff nicht zu einem Dioxybenzilosazon oxydirt werden kann, sondern sich weitgehend zersetzt, dass aber Derivate von ihm, die in ortho-Stellung zur

Hydroxylgruppe Substituenten enthalten, zu den entsprechenden Osazonen oxydiert werden können. Damit ist die schon früher³⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass die ortho-Substituenten einen schützenden Einfluss auf die Hydroxylgruppe ausüben, bewiesen. — In der zweiten Arbeit wurde versucht, die entsprechenden Verhältnisse beim *m*-Oxybenzaldehyd aufzuklären. Als Resultat hat sich ergeben, dass weder beim *m*-Oxybenzaldehyd selbst, noch bei entsprechenden ortho-Substitutionsderivaten eine Oxydation zu Osazonen zu ermöglichen war; entweder geht überhaupt keine Oxydation vor sich, oder die ortho-Substituenten sind nicht im Stande, die Hydroxylgruppe zu schützen, und die Oxydation geht im Kerne vor sich. Damit steht im Einklange, dass sich der *m*-Oxybenzaldehyd ebenso wie die *m*-Oxybenzoesäure schon in essigsaurer Lösung durch Chlor leicht zu Chinonderivaten oxydiren lässt, welche Alkalien gegenüber ausserordentlich unbeständig sind. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 1, 32.) δ

Ueber die Einwirkung von Paraldehyd auf *o*-Nitrosobenzoësäure.

Von Giacomo Ciamician und P. Silber.

Die Verf. haben *o*-Nitrosobenzoësäure in Paraldehyd während des ganzen Sommers dem Lichte ausgesetzt; dabei entsteht eine braune Lösung, während die Hauptmenge der angewandten Säure unverändert bleibt. Beim Verdunsten des flüssigen Antheiles hinterbleibt ein brauner Sirup, in welchem prismatische Krystalle von der Formel $C_6H_7O_3N$ eingeschlossen sind. Letztere zeigen, aus Methylalkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 121° . Die Condensation der *o*-Nitrosobenzoësäure mit Paraldehyd erfolgt auch viel schneller durch Erhitzen der beiden Substanzen im Rohr. Die Reaction verläuft jedoch nicht so einfach, denn ausser dem bei 121° schmelzenden neutralen Körper bilden sich auch Verbindungen saurer Natur. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange, die Verf. möchten sich dieses Gebiet vorbehalten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1080.) β

Ueber das Verhalten der Pikrinsäure gegen siedende Aetzlaugen.

Von E. Wedekind und J. Haeussermann.

Um zu erfahren, in welcher Richtung hauptsächlich die Zersetzung der Pikrinsäure durch heisse Alkalien erfolgt, haben die Verf. zunächst die Abspaltung von Ammoniak quantitativ verfolgt. Letztere ist nach 8-stündigem anhaltenden Kochen durchweg beendet, und zwar ist in dieser Beziehung die Wirkungsweise von Kali-, Natron- und Barytlauge ganz gleich. Die Menge des gebildeten Ammoniakgases ist ziemlich constant und beträgt im Durchschnitt 5,9 Proc. NH_3 . Das Auftreten von Ammoniak dürfte wohl auf Verseifung intermediär gebildeter Blausäure zurückzuführen sein; beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit ist schwacher Blausäuregeruch bemerklich. Ausserdem entwickeln sich beim Ansäuern auch unter Aufbrausen erhebliche Mengen von Stickstoffoxyden. Dies spricht dafür, dass Alkalipikrate beim Kochen mit Aetzlaugen Alkalinitrit abspalten, welches dann beim Ansäuern in der bekannten Weise zerlegt wird. Der chemische Vorgang, der sich bei den geschilderten Versuchen abspielt, ist offenbar ein recht complicirter und bezeugt die grosse, in der Pikrinsäure-Molekel herrschende Spannung. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1133.) β

Reductionsproducte der Nitronaphthaline.

Von Leonhard Wacker.

In seiner letzten Mittheilung über das α -Azoxynaphthalin⁴⁾ hat Verf. die Reductionsproducte des α -Nitronaphthalins in alkalischer und neutraler Lösung beschrieben und festgestellt, dass in alkalischer Lösung bei der Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub ein Körper entsteht, welcher von Jaworsky als Azoxynaphthalin betrachtet wurde, zweifellos aber eine andere Constitution besitzt. In neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak konnten, neben einer reichlichen Menge Naphthylhydroxylamin, geringe Mengen des eigentlichen Azoxynaphthalins erhalten werden. Diese Reductionsvorgänge wurden noch weiter verfolgt, und es ergab sich, dass bei der Behandlung von Nitronaphthalin mit Traubenzucker und Natronlauge, mit Zinkoxydulnatron oder mit Phenylhydrazin und Natronlauge in alkoholischer Lösung ein Product entsteht, das zwar in seinen physikalischen Eigenschaften dem anderen alkalischen Reductionsproducte sehr ähnlich ist, jedoch sich von demselben dadurch unterscheidet, dass es eine schwache Basis ist, während das Jaworsky'sche Pseudoazoxynaphthalin sauren Charakter besitzt, da es durch Kohlensäure aus alkalischer Lösung gefällt werden kann. Die Analyse der Base deutet auf eine Verbindung, welche entweder isomer mit Azoxynaphthalin sein könnte, oder was wahrscheinlicher ist, zwei Atome Wasserstoff weniger enthält. Während aus dem α -Nitronaphthalin bei der neutralen Reduction nur wenig Azoxynaphthalin und in alkalischer Lösung überhaupt kein Azoxykörper erhalten werden kann, entstehen bei einigen Derivaten, insbesondere bei den α -Nitronaphthalinsulfosäuren nach beiden Methoden Azoxynaphthaline, in manchen Fällen sogar in nahezu quantitativer Ausbeute. Gleich dem Azoxynaphthalin sind die Derivate desselben zu Umlagerungen geneigt. Directes Sonnenlicht wirkt meist binnen weniger Minuten, auch concentrirte Schwefelsäure führt schon in gelinder Wärme in Oxyazoverbindungen über. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 61.) δ

Ueber das 2-Amino-5,4'-dichlordiphenylamin. Von E. Wilberg. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 954.)

Ueber die Constitution des Phenylurazols. Von M. Busch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 971.)

Ueber Umlagerungen in der Urazolreihe. Von M. Busch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 973.)

Ueber einige α -Naphthylaminderivate. Von V. Fussgänger. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 976.)

Zur Kenntniss der Condensationsreaction zwischen aromatischen Aldehyden und Aminen⁵⁾. Von Otto Dimroth und R. Zoeppritz. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 984.)

Ueber die Spaltung der Diazoniumsalze durch Alkohol. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 998.)

Ueber Derivate des Triazans. (V. Mittheilung.) Von Hugo Voswinckel. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1009.)

Zur Camphen- und Camphor-Frage. Von F. W. Semmler. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1016.)

Ueber eine Synthese von Derivaten des 1,2,3-Triazols. Von Otto Dimroth. Ist bereits im Wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung“⁶⁾ mitgetheilt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1029.)

Isomerie bei den α -Triazolverbindungen. Von Otto Dimroth. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1038.)

Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen. (Zweite und dritte Mittheilung.) Von W. Ipatiew. Auch hierüber ist schon berichtet worden⁷⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1047, 1057.)

Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. (9. Mittheilung.) Von Wilhelm Zopf. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 37.)

Ueber ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureester. (3. Abhandlung.) Von Hans Stobbe. V. Condensation des Propiophenons mit Bernsteinsäureester. Von Hans Stobbe und Karl Niedenzu. VI. Condensation des Aethylmethylketons mit Bernsteinsäureester. Von Hans Stobbe. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 321, 83, 94, 105.)

Ueber die Bildung, Zersetzung und keimtödtende Wirkung von Benzoyl-, Acetyl- und Diacetylperoxyd. Von Paul C. Freer und Frederick G. Novy. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 161.)

Ueber Benzoylbenzylharnstoff, Benzoyl-*p*-tolylharnstoff und die entsprechenden Pseudoäthylharnstoffe: eine Berichtigung. Von Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 218.)

4. Analytische Chemie.

Die quantitative Trennung der Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure.

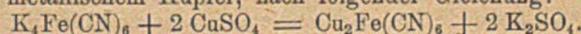
Von Theodore William Richards und Sidney Kent Singer.

Der am meisten auffallende Unterschied zwischen Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure tritt im Grade ihrer Ionisirung hervor. Nach Walker und Cormack ist die „Dissociationsconstante“ einer $\frac{n}{10}$ -Salzsäurelösung rund 9000 Mal so gross wie die einer gleich starken Cyanwasserstoffsäure. Beide Säuren sind nicht dissociirt sehr flüchtig, am meisten die Chlorwasserstoffsäure, aber die Ionen haben wenig oder keine Neigung, aus einer wässrigen Lösung mit dem Dampfe zu entweichen. Daher erschien es möglich, dass durch Abdampfen einer verdünnten Lösung der gemischten Säuren unter continuirlichem Wasserzusatz alle Cyanwasserstoffsäure ohne Verlust einer bedeutenden Menge von Chlorwasserstoff ausgetrieben werden könnte. Versuche mit vollkommen reiner Cyanwasserstoffsäure zeigten, dass 2-stünd. Kochen zum Austreiben jeder wahrnehmbaren Spur Säure genigte. Die erkaltete Lösung gab mit Silbernitrat keine wolkige Trübung. (Amer. Chem. Journ. 1902. 27, 205.) γ

Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers.

Von Fernand Repiton.

Man stellt sich $\frac{n}{10}$ -Lösungen von Kaliumferrocyanid und Eisensulfat her. In eine neutrale siedende schwefelsaure Lösung der zu prüfenden Kupferprobe giesst man $\frac{n}{10}$ -Kaliumferrocyanidlösung. Man giebt einige Tropfen der Eisensulfatlösung auf eine Porzellanschale und bestimmt mit Hilfe dieser Tropfen den Endpunkt durch das Auftreten der charakteristischen blauen Färbung. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumferrocyanidlösung entspricht 0,0063 g metallischem Kupfer, nach folgender Gleichung:



Eine zweite Methode zur Bestimmung des Kupfers ist folgende: In einer neutralen essigsaurer Lösung des Kupfersalzes fällt man das Kupfer in der Wärme durch einen Ueberschuss von Oxalsäure bekannten Titers (x = Oxalsäure). Man lässt 3 Std. ruhig stehen, indem man das Gefäss mit dem Niederschlag mit einem Uhrglase bedeckt. Nach dieser Zeit bestimmt man die überschüssige freie Oxalsäure mit Chamäleon in der Wärme bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure. Ist diese Menge Oxalsäure y , so ist $x - y = A$ die wirkliche Menge Oxalsäure, die sich mit Kupfer verbunden hat. Indem man die Oxalsäure und Chamäleon enthaltende Lösung mit einer Kupferoxydlösung von genau bekanntem Gehalt titirt hat, erhält man durch eine einfache Proportion den Werth für die Analyse. (Monit. scient. 1902. 4. Sér. 16, 287.) γ

⁵⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 137.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 132.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1901. 25, 1114.

³⁾ H. Biltz und A. Wienands, Lieb. Ann. Chem. 1899. 308, 2.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 254.

Rasche Methode zur volumetr. Bestimmung von Molybdänstahl.

Von Francis T. Kopp.

Man wägt 0,5 g einer Probe in einem Platintiegel von etwa 100 ccm Inhalt ab, giebt 2 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,58) und 12 ccm Wasser zu. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, die durch Erwärmen unterstützt werden kann, dampft man über dem Bunsenbrenner ab, bis weisse Dämpfe entweichen, dann lässt man erkalten, giebt 30 g geschmolzenes saures schwefelsaures Kalium hinzu, lässt die Temperatur langsam bis zu lebhaftem Glühen steigen und erhält diese Temperatur, bis die Probe durchaus geschmolzen ist, was gewöhnlich 10–15 Min. erfordert. Danach lässt man die Schmelze rund um die Tiegelwand laufen und abkühlen, worauf man den Tiegel mit der Schmelze in ein Becherglas stellt, welches 500 ccm heisses Wasser enthält. Man lässt dasselbe ziemlich kochen, bis die Schmelze gelöst ist und die Lösung durchsichtig geworden ist. Danach spült man den Tiegel mit Wasser in das die Lösung enthaltende Becherglas ab. Die Lösung lässt man auf normale Temperatur abkühlen und bringt sie in eine Literflasche, giebt 100 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,90) zu und füllt bis zur Marke mit Wasser zu 1 l auf. Nach dem Durchschütteln lässt man den Niederschlag absitzen und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrat nimmt man 500 ccm, giebt 40 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,58) zu und lässt die Lösung über einen Zinkreductor laufen, welcher aus einer Zinksäule, etwa 12 Zoll lang und 0,5 Zoll im Durchmesser (Jones' Reductor), besteht. Zu der reducirten Lösung setzt man 10 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,58) und titirt mit Kaliumpermanganat (1 ccm Kaliumpermanganat = 0,003 053 g Eisen). Eine „blinde“ Probe, bestehend aus 450 ccm Wasser, 50 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,90) und 40 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,58) muss man durch den Reductor laufen lassen, um den Fehler zu corrigiren, welcher von Verunreinigungen im Zink herrührt. Man giebt 10 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,58) zu und titirt mit Kaliumpermanganat. Man zieht die Ablesung für die „blinde“ Probe von der Ablesung für die Molybdäntrioxydlösung ab und multiplicirt mit 0,71 776, wodurch das Molybdän erhalten wird. Chrom wird in der Probe nicht bestimmt. — Wenn Wolfram zugegen ist, so nimmt man 1 g Stahl, löst in 25 ccm verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,20) und giebt nach dem Aufhören der heftigen Reaction 100 ccm starke Salzsäure hinzu. Nach vollkommener Lösung dampft man auf einer heissen Platte zur Trockne, glüht, damit sich die Kieselsäure abscheidet, und löst von Neuem in 15 ccm starker Salzsäure, welche das Wolfram als Wolframtrioxyd niederschlägt. Man lässt abkühlen und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm, filtrirt auf ein trockenes Filter und misst vom Filtrat 50 ccm ab. Die mit 10 ccm Schwefelsäure versetzte Lösung dampft man ab, bis Dämpfe entweichen, worauf man die Lösung in einem Platintiegel abdampft; danach giebt man 30 g saures Kaliumsulfat (geschmolzen) zu und verfährt wie bei gewöhnlichem Stahl weiter. — Liegt Ferromolybdän vor, so wägt man 0,5 g in einem Platintiegel ab, löst die Probe in 15 ccm starker Salpetersäure und setzt nach vollständiger Lösung 2 ccm Schwefelsäure zu, worauf man über dem Bunsenbrenner abdampft, bis Dämpfe entweichen. Danach werden 30 g saures Kaliumsulfat (geschmolzen) zugegeben, und es wird wie bei Stahl weiter verfahren. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 186.)

Ueber die Methoden, die zur Abscheidung der Cholesterine aus den Fetten und zu ihrer quantitativen Bestimmung verwendbar sind.

Von E. Ritter.

Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, die bemerkenswerthesten der in letzter Zeit zur Abscheidung der Cholesterine und zu ihrer quantitativen Bestimmung vorgeschlagenen Methoden in der Weise einer Prüfung zu unterwerfen, dass er diese Methoden auf das gleiche Material anwendete und dann die dabei erhaltenen Resultate unter einander verglich. Als Material verwendete er das an Cholesterin relativ reiche Fett, welches sich aus Weizenkeimen durch Extraction mit Aether gewinnen lässt. Auf Grund der gemachten Erfahrungen hat dann Verf. die vorhandenen Verfahren so umgestaltet, dass es möglich ist, die Cholesterine unter Aufwendung einer nicht zu grossen Aethermenge von den Fetten zu trennen und in möglichst reiner Beschaffenheit zu gewinnen. Seine Vorschrift ist nun die folgende: Etwa 50 g Fett werden abgewogen, in eine ca. 1½ l fassende Porzellanschale gebracht und hier mit 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gekocht. Zu der Lösung giebt man nun eine Natriumalkoholatflüssigkeit, die man so herstellt, dass man 8 g Na in 160 ccm 99-proc. Alkohol, ohne zu kühlen, auflöst. Diese Alkoholatlösung giesst man unter beständigem Umrühren noch warm in die alkoholische Fettlösung. Man erwärmt dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der Alkohol entwichen ist. Hierauf fügt man das 1½-fache Gewicht des verwendeten Fettes an Kochsalz und so viel Wasser zu, dass der Inhalt der Schale sich ganz oder zum grössten Theil auflöst. Es wird nun unter häufigem Umrühren zur Trockne verdampft, was im Anfang direct über einer kleinen Gasflamme geschehen kann. Sobald ein Brei sich zu bilden beginnt, muss die Verdampfung auf dem Wasserbade fortgesetzt werden. Um die Masse ganz trocken zu erhalten, erwärmt man schliesslich noch im Trockenschrank bei ca. 80°. Man beginnt dann mit dem Pulverisiren direct in der Schale,

sobald der Trockenheitszustand es erlaubt. Nachher wird die Masse noch weiter im Trockenschrank belassen und schliesslich zu feinem Pulver verarbeitet, das dann noch warm einige Zeit im Exsiccator getrocknet wird. Alsdann extrahirt man in einem geräumigen Soxhlet'schen Extractionsapparat. Mit Vortheil verwendet man die käuflichen, schon entfetteten Papierhülsen aus dichtem Filtrirpapier. Das in die Hülse gebrachte Seifenpulver bedeckt man mit einem entfetteten Wattebausch, um das Hinübertreten von Theilen des feinen Pulvers in die Flüssigkeit zu verhindern. Die Extraction, welche mit gewöhnlichem Aether vorgenommen werden kann, soll ca. 9 Std. dauern. Unten im Gefäss trübt sich der Aether in der Regel anfangs etwas, was daher rührt, dass sich Glycerin in fein vertheiltem Zustand ausscheidet. In kurzer Zeit schlägt sich aber dieses Glycerin am Boden und an den Wandungen des Gefässes nieder, so dass die Lösung klar wird. Zur Entfernung noch vorhandener Spuren von Seife und Glycerin giesst man das ätherische Extract in einen Erlenmeyerkolben von ¾—1 l Inhalt und wäscht mit frischem Aether einige Male nach. Durch dieses Umgiessen wird das in das Extractionskölbchen übergegangene Glycerin zum allergrössten Theile entfernt, indem es an den Wandungen haften bleibt. Der Aether wird dann abdestillirt und der Destillationsrückstand auf dem Wasserbade in ganz wenig Alkohol gelöst. Alsdann giesst man unter Umschwenken nach und nach so viel Wasser zu, bis der Kolben annähernd gefüllt ist. Man bringt die gefällte Substanz auf ein Papierfilter und wäscht mit reinem Wasser etwas nach. Der so gereinigte Körper wird dann im Filter getrocknet, indem man dasselbe im Trichter in einen Trockenschrank bei 60° bringt. Mit einem kleinen Spatel wird nun sorgfältig so viel als möglich von dem getrockneten Product in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen gebracht und die letzten Reste mit Aether in dasselbe gespült. Der Aether wird dann wieder verdunstet und der Rückstand im Trockenschrank bei 100–120° vollständig getrocknet und gewogen. Die Bömer'sche Methode lieferte mehr als 1 Proc. Phytosterin weniger. Verf. behauptet, dass bei Anwendung seines Verfahrens mehrere der Hauptmängel, welche mit der Bömer'schen Methode verbunden sind, umgangen werden können. Wenn das nach dem Verfahren des Verf. gewonnene Product auch reiner ist als die nach den anderen Methoden erhaltenen Producte, so ist es doch kein absolut reines Phytosterin. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 430.)

Zum spectroscopischen Verhalten der Orcinreaction.

Von H. Rosin und Ludwig Laband.

Der Unterschied, den die Verf. kürzlich⁸⁾ zwischen Pentosen und Glykuronsäure gefunden zu haben glaubten, besteht, wie neue Versuche mit reiner Glykuronsäure (die früheren waren mit Euxanthinsäure angestellt) ergeben haben, nicht. Es treten vielmehr auch bei dieser zwei Streifen auf. Genaue Beobachtungen ergaben, dass allgemein bei der Orcinreaction sogar vier Streifen auftreten. 1. Der bekannteste und constanteste Streifen im Roth absorbirt, wenn stark ausgebildet, ausser einem Theil des Roth das Orange vollkommen, lässt aber stets einen Theil des Gelb unverändert. 2. Bei reichlicher Menge starker Salzsäure und wenig Orcin tritt ein zweiter Streifen in der Mitte des Roth bei Linie B auf, der häufig zuerst allein sichtbar ist, beim Auftreten der erstgenannten meist verschwindet. 3. Bei Anwendung von viel Orcin und viel Salzsäure findet sich eine meist breite Absorption im Grün, nach Gelb hin scharf abgegrenzt, nach Blau sich allmählich verbreitend. 4. Meist erst nach längerer Zeit (etwa 1 Std.), wenn der Streifen bei B nicht mehr sichtbar ist, tritt ein sehr breites, scharf begrenztes Band im äussersten Roth zwischen A und α auf. Die Salzsäure ist sowohl für das Zustandekommen wie für die Erhaltung der Streifen von Wichtigkeit, schon verschwundene können durch wiederholten Zusatz der Säure wieder sichtbar gemacht werden. Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass bei Harnen, die in nativem Zustande keine Orcinreaction geben, dieselbe durch Prüfung des mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnenen Niederschlages sehr häufig noch beobachtet werden kann. (Allgem. medicin. Centralztg. 1902. 71, 217.)

Vergleich der Methoden von Stas-Otto und Kippenberger zum Nachweis von Alkaloiden.

Von J. Weiss.

Die Versuche wurden an Speisebrei, Magen und Darm von Cadavern und ganzen Cadavern sowohl kurze Zeit nach dem Tode, als auch nach längerem Verweilen im Erdboden mit Strychnin, Morphin und Atropin angestellt. In allen Fällen war die Ausbeute nach Stas-Otto grösser als nach Kippenberger. Verf. empfiehlt daher, das erstgenannte Verfahren für die Isolirung der Alkaloide beizubehalten und nur die quantitative Bestimmung nach Kippenberger mit Jodjodkalium vorzunehmen. (Münch. medicin. Wochenschr. 1902. 49, 367.)

Ueber das Jolles'sche klinische Ferrometer.

Von E. Boetzelen.

Das bequeme Verfahren wurde mit Hilfe von Eisenlösungen bekannten Gehaltes nachgeprüft und bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften exact befunden. Die Ferrometerzahl bewegt sich bei dem

⁸⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 61.

Blute gesunder männlicher Individuen zwischen 85 und 98, bei weiblichen zwischen 80 und 82. Niedrigere Werthe sind als pathologisch zu betrachten. Gegenüber der Hämometerzahl ergeben sich bei Gesunden nur unwesentliche Differenzen, bei pathologischen Fällen grössere, welche vielleicht beachtenswerthe diagnostische Anhaltspunkte liefern können. (Münch. medicin. Wochenschr. 1902. 49, 366.) *sp*

Die Empfindlichkeit der Alkaloid-Fällungsreagentien und ihre Fällungsgrenzen. Von Ed. Springer. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 208.)

Farbenreactionen mit Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure. Von H. Enell. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 248.)

Das Peroxydecalorimeter in Anwendung auf europäische Kohlen und Petroleum. Von S. W. Parr. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 167.)

Quantitative Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse. Von Erich Müller. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 950.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Analyse eines Natur-Griechenweines.

Von J. Boes.

Ein unzweifelhaft echter Malvasier von der Insel Santorin gab folgendes Resultat. 100 ccm enthielten: Alkohol 11,12, Extract 14,07, Dextrose 11,00, Asche 0,358, P_2O_5 0,064, Gesamtsäure 0,65 g. Der Wein war von sehr guter kerniger Beschaffenheit mit feinem Gährgeschmack und dem echten Tokayer im Geschmack sehr nahe stehend. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 243.) *s*

Studien über das Ranzigwerden der Butter.

Von Orla Jensen.

Als Resultat der eingehenden Untersuchungen ergibt sich Folgendes: Die Luft spielt beim Verderben der Butter, falls diese dem Sonnenlichte oder höherer Temperatur ausgesetzt wird, eine directe Rolle, macht sie aber nicht ranzig. Dies geschieht vielmehr nur unter der Einwirkung gewisser Mikroorganismen, welche der Luft bedürfen. Es empfiehlt sich daher, Butter möglichst hermetisch zu verpacken und den Stücken möglichst kleine Oberfläche (Würfelform) zu geben. Die beteiligten Organismen sind unter gewöhnlichen Umständen *Oidium lactis*, *Cladosporium butyri*, *Bacillus fluorescens liquefaciens*, zuweilen auch *Bacillus prodigiosus*. Alle spalten das Butterfett. Die flüchtigen Fettsäuren werden anfangs durch die Bakterien, später durch das Zusammenwirken der beiden Schimmelpilze gebildet. Durch solches Zusammenwirken entstehen auch die Buttersäureester. Durch Kochsalz kann man die Bildung der flüchtigen Fettsäuren, durch Milchzucker die Esterbildung einschränken. Ob man durch die vereinigte Wirkung beider Substanzen das Ranzigwerden ganz vermeiden kann, bleibt noch zu untersuchen. Die Infection erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach durch Wasser und Luft, mit denen man daher Rahm und Butter möglichst wenig in Berührung bringen soll. Durch Ansäuern des Rahmes wird die Gefahr durch die Wasserinfection vermindert, doch muss man wirkliche Reinculturen der Milchsäurefermente verwenden. Durch Pasteurisirung des Rahmes bei 85° zerstört man alle für die Haltbarkeit der Butter schädlichen Mikroorganismen. Beim Kühlen besteht aber die Gefahr der Luftinfection, beim Waschen der Butter mit ungekochtem Wasser die der Wasserinfection. Um sicher zu gehen, muss man den pasteurisirten Rahm in geschlossenen, von sterilisirter Luft durchströmten Kühlern abkühlen, die Rahmtone immer gut bedeckt halten und die Butter nur mit ausgekochtem Wasser behandeln. Schliesslich ist noch die Möglichkeit einer Infection durch das Verpackungsmaterial zu berücksichtigen. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II], 8, 11, 42, 74, 107, 140, 171, 211, 248, 278, 309, 342, 367, 406.) *sp*

Ueber ein Verfahren zum Nachweis von Pferdefleisch.

Von Nötel.

Das Verfahren bezweckt die Erkennung mit Hilfe der specifischen Präcipitine, die durch geeignete Vorbehandlung von Kaninchen erzielt werden, ohne besondere Apparate, und es sind, da das Princip nicht neu ist, die Vorschriften für die Gewinnung geeigneter Extracte das Wichtigste. Ungeräucherte Waaren werden nach möglichst weitgehender Zerkleinerung mit etwa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes 0,1-proc. Sodalösung oder Leitungswasser übergossen, Hackfleisch zuvor in möglichst dünner Schicht ausgebreitet, worauf man bedeckt etwa 2 Std. im warmen Zimmer stehen lässt, dann die Flüssigkeit vorsichtig abgiesst und nöthigenfalls durch starkes Filtrirpapier filtrirt. Vom Filtrat bringt man etwa 3 Tropfen in kleine Reagensgläsern von 8 mm Durchmesser, fügt 3—4 Tropfen des specifischen Serums hinzu und stellt die so beschickten und einige Controlröhrchen in den Brutschrank oder in ein Wasserbad von 37°. Im letzteren tritt die Trübung bei Anwesenheit von Pferdefleisch in 5 Min., im Brutschrank nach 10—40 Min. ein, je nach Beschaffenheit des Serums. Die mit dem Serum versetzten Auszüge aus kalt geräucherten Wurstwaaren müssen in das Wasserbad eingestellt und nicht länger als 5 Min. darin belassen werden. (Ztschr. Hyg. 1902. 39, 373.) *sp*

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber essigsäure Thonerdepräparate.

Von N. Seydemann.

Nach der Vorschrift der Pharmacopoea Ross. III wurde essigsäure Thonerde durch Umsetzung von schwefelsaurer Thonerde mit Bleizucker dargestellt. Diese Lösung enthält aber stets Blei. Nach der Pharmacopoea Ross. IV. wird zur Darstellung schwefelsaurer Thonerde 30-proc. Essigsäure und kohlenaurer Kalk genommen. Eine nach dieser Vorschrift bereitete Lösung hat aber den Uebelstand, dass sie bei höherer Temperatur (im Sommer) Krystalle abscheidet, was bei Anwendung von niedriger Temperatur vermieden wird. — Das Aluminium acetic-tartaricum löst sich nur sehr langsam, und es ist daher zweckmässig, eine 50-proc. Lösung vorrätig zu haben, der 5 Proc. 30-proc. Essigsäure zugesetzt werden. (Farmazef 1902. 10, 176.) *a*

Ueber die wichtigsten Zeichen der Reinheit des Arrhenals.

Von Adrian.

Das Dinatriumarrhenal krystallisirt in langen farblosen Prismen, welche beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern arsenreiche, lauchartig riechende Dämpfe entwickeln. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 47 Th., bei 80° 125 Th. In 95-proc. Alkohol ist das Arrhenal unlöslich. Es ist weniger zerfliesslich als Natriumkakodylat und verwittert etwas. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, in verdünnter Essigsäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag. Gelbe oder rothbraune Färbung des Niederschlages zeigt eine Verunreinigung mit Arsenit oder Arseniat an. Barytwasser darf mit Arrhenallösung keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von SO_3 , P_2O_5 , As_2O_3 und As_2O_5) ebenso wenig mit Magnesiamischung. Calciumchlorid giebt in der Kälte keine Fällung, beim Kochen reichliche Fällung. Schwefelwasserstoff erzeugt in der angesäuerten Lösung einen gelblichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $As(CH_3)_3S_2$, verdünntes Schwefelammonium giebt keine Fällung. Quecksilbernitrat erzeugt einen weissen Niederschlag, der schnell schwarz wird. Goldchlorid wird nicht reducirt. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 143, 418.) *sp*

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 325.)

Zur Frage der quantitativen Bestimmung des Chloroforms. Von A. Stepanow. (Farmazef 1902. 10, 102.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Untersuchungen über die Gewinnung der Hanffaser durch natürliche Röstmethoden.

Von J. Behrens.

Aus den ausführlichen Untersuchungen ergibt sich, wenn dieselben auch noch nicht nach allen Richtungen abgeschlossen sind, dass die natürlichen Röstmethoden sämmtlich auf Vorgängen biologischer Natur, bedingt durch die Thätigkeit von Mikroorganismen, beruhen. Diese sind bei den einzelnen Röstmethoden verschieden. Bei der Wasserröste sind unter unseren Verhältnissen wesentlich beteiligt ein *Bacillus* der Amylobaktergruppe, bei der Thauröste *Mucor stolonifer*, bei der Winterlandröste eine andere Art dieser Gattung, *Mucor hiemalis* Wehmer. Diese verschiedenen Mikroben finden sich bereits unter natürlichen Verhältnissen auf den Hanfstengeln. In chemischer Beziehung beruht das Wesen der natürlichen Rösten in der Lockerung und Auflösung der die einzelnen Zellen verkittenden, aus einer Pektinkalkverbindung bestehenden und den Kohlenhydraten nahestehenden Mittellamellensubstanz. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 8, 114, 131, 161, 202, 231, 257.) *sp*

Beiträge zur Kenntniss des Sitosterins.

Von E. Ritter.

Verf. hat das schon von Burian untersuchte Phytosterin der Weizenkeime oder Sitosterin noch einmal untersucht und noch einige neue Ester desselben dargestellt, und zwar den Benzoësäure-, Palmitinsäure-, Oelsäure-, Stearinsäure- und Zimmtsäureester, deren Eigenschaften er eingehend beschrieben hat. Nach diesen Untersuchungen muss das Sitosterin für das am eingehendsten untersuchte Glied der Phytosteringruppe erklärt werden. Es kann ferner keinem Zweifel unterliegen, dass in dem Sitosterin, nachdem dasselbe durch Umkrystallisiren vom Parositosterin befreit ist, eine Substanz von einheitlicher Beschaffenheit vorliegt. Wäre letzteres nicht der Fall, so hätte doch der Schmelzpunkt des vom Verf. dargestellten Sitosterins bei öfterem Wiederholen des Umkrystallisirens sich noch erhöhen müssen; es wäre ferner kaum möglich gewesen, dass Verf. aus den von den ersten Krystallisationen abfiltrirten Mutterlaugen noch ein Präparat erhielt, welches den gleichen Schmelzpunkt und das gleiche Drehungsvermögen besass, wie die zuerst gewonnenen Krystalle. Auch bei der Darstellung der Ester hätten keine einheitlichen Producte, sondern Gemenge erhalten werden müssen. Aus den weiteren Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass die Veränderung, welche das Phytosterin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erleidet, jedenfalls eine äusserst geringe ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 461.) *o*

Ein Typus für die Reaction, durch welche im thierischen Organismus Natriumcarbonat und Salzsäure gebildet werden können.

Von Thomas B. Osborne.

In einer vorangegangenen Arbeit^{*)} machte Verf. auf die basischen Eigenschaften der Proteinsubstanzen aufmerksam und hat gezeigt, dass Präparate des krystallinischen Globulins Edestin, wie man es in gewöhnlicher Weise aus dem Hanfsamen erhält, Gemische aus Salzen, hauptsächlich Chloriden und Sulfaten, sind. Die Natur der gebundenen Säure hängt von den Salzen ab, die in der Lösung während der Fällung zugegen sind, indem die Säure des Samens genügt, einen Theil von jeder der Säuren dieser Salze zur Vereinigung mit dem Protein zu befähigen. Verf. hat nun den Niederschlag untersucht, welcher durch Kohlendioxyd in einer verdünnten Natriumchloridlösung des Edestins entsteht, da es möglich erschien, dass derselbe hauptsächlich aus Chlorid bestehen könnte. Verf. hat gefunden, dass mit 15 g Edestin (= 13,5 g bei 110° getrocknet) 0,0976 g Salzsäure oder 0,072 Proc. des Proteins ausgefallen waren. Entsprechend dieser Menge Salzsäure muss 0,1417 g Natriumcarbonat in der Salzlösung durch Kohlensäure entstanden sein. Es erscheint wahrscheinlich, dass durch eine ähnliche Reaction sowohl Natriumcarbonat, als auch Salzsäure aus Natriumchlorid im Organismus gebildet werden können, da stets Natriumchlorid und Proteinsubstanz dort vorhanden ist, wo Kohlensäure in den Geweben entsteht. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 138.)

Die Eiweisskörper der glatten Muskelfasern.

Von Swale Vincent.

Nach den Untersuchungen des Verf. ist anzunehmen, dass der im Augenblick des Todes in der Muskelfaser vorhandene Eiweisskörper bei der Erhitzung auf 47° C. direct zum Gerinnen gebracht wird, dass aber, wenn das Erhitzen in Extracten stattfindet, eine Zerlegung erfolgt, wobei zwei Eiweisskörper gebildet werden, ein Globulin und ein Albumin. Ein Nucleoprotein ist ausserdem vorhanden. Die beiden ersteren sind in Extracten enthalten, die in der gewöhnlichen Weise mit 0,9 Proc. NaCl oder 5 Proc. MgSO₄ bereitet sind, während das Nucleoprotein schwaches Alkali zum Ausziehen erfordert. Es ist 6—8 mal so viel Nucleoprotein im glatten, wie im quergestreiften Muskel, der Herzmuskel bildet einen Uebergang zwischen beiden. Wahrscheinlich ist in Folge des grösseren Betrages an Nucleoprotein verhältnissmässig weniger Albumin und Globulin im glatten Muskel, aber nicht so viel weniger, als man anzunehmen geneigt sein möchte, da er wasserärmer ist. Sowohl gestreifter, als ungestreifter Muskel geben ein Salzplasma, welches entweder spontan gerinnt oder durch Verdünnung zur Gerinnung gebracht werden kann. Das Gerinnungsproduct scheint ein leicht verändertes Globulin zu sein, nach seinen Löslichkeitsverhältnissen zu schliessen; aber das Albumin nimmt an seiner Bildung Theil. Das „Serum“ enthält nur solche Proteide, die dem Blut, der Lymphe und vielleicht auch dem Bindegewebe des Muskels zugeschrieben werden können. (Ztschr. physiol. Chem. 1902. 34, 417.)

Ueber den Abbau der Eiweisskörper in der Leber.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Töpfer.

Es wurden Versuche in der Weise angestellt, dass die Leber in den Blut-Kreislauf eingeschaltet blieb und nur die übrigen Organe nach Bedarf ausgeschaltet wurden. Es wurden vor und nach der Durchströmung Blutproben untersucht auf Concentration und Plasmagehalt, Menge des Gesamtstickstoffs, Menge des Stickstoffs coagulirbarer Eiweisskörper, Menge des Stickstoffs in Peptonen und durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen, des Albumosenstickstoffs, schliesslich des Stickstoffs der Amidosäuren, des Harnstoffs und anderer mit Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Körper. Die Versuchsergebnisse führten zu dem Ergebniss, dass die Leber nicht für sich, sondern nur unter Zuhilfenahme des Verdauungsapparates einen Abbau zugeführter Eiweisskörper in erheblichem Maasse bewirkt. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 282.)

Ueber Immunisirung mit Immunsustanzen.

Von R. Kraus und Ph. Eisenberg.

Die Frage, ob spezifische Immunsustanzen, die durch Einverleibung von Toxinen und dergl. in den Organismus gewonnen sind, ihrerseits wieder auf demselben Wege Antisustanzen erzeugen können, harpte noch der Beantwortung. Es wurden Kaninchen, Hunde und Ziegen mit Diphtherieantitoxin, Typhusagglutinin, Immunhämagglutinin und Ziegenlactoserum längere Zeit behandelt. In dem Serum dieser Thiere konnten nur bei Verwendung des Lactoserums spezifische Antikörper nachgewiesen werden. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 208.)

Ueber die Erscheinung der Agglutination.

Von A. Altobelli und G. Memmo.

Die Verf. haben seit langer Zeit den Einfluss mineralischer Substanzen auf das Zustandekommen des Phänomens untersucht. Säuren bewirken allgemein Agglutination der Mikroben in Haufen, die sich in nichts von den durch spezifische Sera hervorgerufenen unterscheiden. Dabei sind

Coccen widerstandsfähiger als Bacillen und Vibrionen. Schwefelsäure wirkt am stärksten, dann folgen Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure. Organische Säuren wirken schwächer, am schwächsten Essigsäure. Die günstigste Temperatur ist 37° C. Alkalien üben auch in bedeutenden Mengen keinen Einfluss aus, vermögen vielmehr die durch Säuren hervorgerufenen Anhäufungen wieder zu zerstreuen, wobei die Wirkung nicht im Verhältniss der chemischen Aequivalente erfolgt. Den Salzen wird ein Einfluss theils in chemischer, theils in physikalischer Beziehung zugesprochen. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. 31, 221.)

Das Streptococce-Gift.

Von Alexander Marmorek.

Die Streptococce-Culturen bleiben ziemlich arm an Toxin, weil der Mikrobe seine Vermehrung sehr zeitig einstellt. Diesem Uebelstande liess sich durch wiederholten Zusatz von Nährbouillon zu den Culturen abhelfen. Besonders geeignet erwies sich Zusatz von Leucin und Glykokoll. Ferner wird die Toxinbildungsfähigkeit durch Zufügung von Leukocyten immunisirter Meerschweinchen gesteigert. Durch Combination dieser Zusätze wird ein Toxin gewonnen, von dem 0,25 oder 0,5 ccm ein Meerschweinchen tötet. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 253.)

Beobachtungen über die Wirkung des Heroins.

Von J. J. Grinewitsch.

An einem Material von ca. 1000 Fällen fand Verf. in dem Heroin ein vorzügliches Hustenstillungsmittel. Als schmerzstillendes Mittel steht es dem Codein und Morphin bedeutend nach, hat aber vor letzterem den Vorzug, dass es weit seltenere und schwächere Nebenwirkungen bedingt, und dass die Gewöhnung viel langsamer eintritt. Eine dem Morphinismus vergleichbare Erscheinung stellt sich überhaupt nicht ein. Vorzüglich ist die Wirkung bei Asthma, das durch Erkrankungen der Atmungswege bedingt ist. Einwirkung auf Herz und Blutgefässsystem findet bei den therapeutischen Dosen nicht statt. (Allg. medicin. Centralztg. 1902. 71, 285.)

Klinische Erfahrungen über Alboferrin.

Von Karl Fuchs.

Es wird über eine Anzahl ausserordentlich günstiger Erfolge bei Anämie berichtet. Dieselben gaben sich durch Schwinden der subjectiven Beschwerden, objectiv durch Vermehrung der Blutkörperchen und des Hämoglobins, sowie meist durch erhebliche Erhöhung des Körpergewichtes zu erkennen. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 233.)

Schwefel in Proteinkörpern. Von Thomas B. Osborne. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 140.)

Vorläufige Mittheilung über Glycerophosphorsäure. Von P. A. Levene. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 190.)

Die Serumdiagnose bei der Lungentuberkulose. Von Francesco de Grazia. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 229, 262.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber Antisputol.

Von Norbert Gertler.

Das Präparat, das als desinficirende und desodorisirende Füllung für Spucknapfe dienen soll, wird durch Mischen von fein geriebenem, mit 15 Proc. Kupfersulfat in gesättigter wässriger Lösung imprägnirtem und getrocknetem Torfmull mit 2 Proc. Formalin und Gewürznelken oder ätherischen Oelen hergestellt. Durch dasselbe wurden bei 24-stündiger Einwirkung tuberculöse Sputa, sowie denselben beigemischte Staphylo- und Streptococce, Diphtherie-, Typhus-, Tuberkelbacillen, Cholera- und Pneumococce völlig steril. (Wien. med. Wochenschr. 1902. 52, 509.)

Nochmals die bakterientödtende Wirkung der Röntgenstrahlen.

Von H. Rieder.

Verf. hält frühere Angaben durchaus aufrecht und hat feststellen können, dass schon 20—30 Min. dauernde Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Bakterien in verschiedenen Nährböden Wachsthumshemmung und Abtödtung bewirkt. Die Bestrahlung muss aber eine so intensive sein, dass eine Verwerthung zur Bekämpfung von Infectionskrankheiten ausgeschlossen erscheint. (Münchener medicin. Wochenschr. 1902. 49, 402.)

Ueber den Nachweis von Typhusbacillen im Sputum Typhuskranker.

Von Ludwig Jehle.

Typhusbacillen lassen sich häufig im Sputum und im Lungensaft bei mit Pneumonien complicirten Typhusfällen nachweisen, zuweilen aber auch bei uncomplicirter Bronchitis. Nach Typhus können sie im Sputum noch längere Zeit nach dem Ablauf der Krankheit auftreten. Derartiges Sputum kann infectionsgefährlich werden. (Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 232.)

Ueber den Bacillus Danysz.

Von E. Wiener.

Als geeignetes Mittel, die Virulenz des genannten Bacillus so weit zu erhöhen, dass er zur Vertilgung der Ratten dienen kann, erwies sich die Züchtung im Hühnerrei. (Münch. med. Wochenschr. 1902. 49, 401.)

^{*)} Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 39.

Ueber Sanatol und Phenolschwefelsäuren als Desinfectionsmittel. Von G. Fendler. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 242.)

Ein Mikrocooccus, dessen Abtötungstemperaturgrenze bei 76°C. liegt. Von H. L. Russell u. E. G. Hastings. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 8, 339.)

Ein registrirendes Bakterienspirometer. Von Hugo Weissenberg. (Centralbl. Bakteriol. 1902. [II] 8, 370.)

Zur Aetiologie des Keuchhustens. Von L. Vincenzi. (Centralbl. Bakteriol. 1902. 31, 273.)

Vergleichende Untersuchungen über den Bacillus Danysz und über einen neuen für Ratten pathogenen Mikroben. Von Max Grimm. (Centralbl. Bakteriol. 1902. 31, 286.)

Ueber die Bedeutung des Danysz'schen Bacillus bei der Rattenverteilung. Von Gottlieb Markl. (Centralbl. Bakteriol. 1902. 31, 202.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Wolfram-Vorkommen zu Osceola, Nevada.

Von Fred. D. Smith.

Bei einer kürzlich erst vorgenommenen Prüfung der Wolfram-Vorkommen zu Osceola hat sich ergeben, dass diese von grosser Wichtigkeit zu werden versprechen, da sie mehr Erz zu liefern im Stande sind, als sonst eine bekannte Grube. Das Erz wurde zuerst für Rotheisenstein gehalten und sein wahrer Charakter erst 1889 erkannt. 1900 wurden 10 t Erz mit 65—70 Proc. Wolframsäure verschickt; seit dieser Zeit sind die Lager auch bergmännisch in Abbau genommen. Die Erzadern liegen in den Vorbergen der Snake Mountains; die bis jetzt bekannten fünf Gänge befinden sich im Granit, sie lassen sich auf mehrere Hundert Meter verfolgen. Das Erz ist Hübnerit, welcher in Krystallen in Quarz vorkommt. An einer Stelle kommt Scheelit mit dem Hübnerit zusammen vor. Die Wolframminerale sind fast frei von Begleitmineralien. Der Hübnerit enthält, wie eine Probe ergab, 60 g Silber und eine Spur Gold pro 1 t. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 304.) u

Goldvorkommen bei Port Arthur, China.

Von Bogdanovitch.

Verf. hat längere Zeit den südlichen Theil der Liao-Tung-Halbinsel durchforscht und Gold im anstehenden Gestein gefunden bei Liao-Te-Chan, in der Nähe von Port Arthur, nahe der Bai von Siao-Pin-Dao, beim See Hons-Tsa-Pao-Tis, in der Ebene Lema-San-He, ausserdem eine Goldgrube und Goldadern beim Dorfe Tundsinn-Pei-Ho. Bei Tian-Psi-Town bearbeiteten die Eingeborenen den Sand. In 1600 kg waren 3,5 g Gold. Verf. berichtet auch von mehreren Goldklumpen, die gefunden wurden. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 306.) u

Mount Vernon-Loess.

Loess kommt bis zu beträchtlicher Tiefe auf den Hügeln in der Nähe von Mount Vernon, Iowa, vor. Auf dem etwas hohen Rücken, auf welchem das Cornell College liegt, erstreckt sich die Formation bis zu einer Tiefe von 40 Fuss, indem sie vom Gipfel aus abnimmt. Im Allgemeinen überlagert sie die Kansas- und Paha-Anschwemmungen, fehlt aber gewöhnlich über der Iowa-Ablagerung. Folgende Zahlen wurden bei der Analyse des Loess von 8 Fuss unter der Erdoberfläche gefunden: SiO₂ 70,86, CO₂ 4,70, Fe₂O₃ 2,97, Al₂O₃ 8,91, MnO₂ 0,28, CaO 4,13, MgO 3,12, K₂O 1,18, Na₂O 1,69, TiO₂ 0,59, P₂O₅ 0,40, FeO 0,10, H₂O 1,10 Proc. (Chem. News 1902. 85, 148.) γ

14. Berg- und Hüttenwesen.

Ueber Winderhitzer.

Von G. Teichgräber.

Ein 100 t Roheisen erzeugender Hochofen braucht zur Erhitzung von 300000 cbm Gebläseluft auf 80° 70 Mill. Calorien. Die gleichzeitig erzeugten Gichtgase entwickeln mehr als das Fünffache dieser Wärmemenge. Die theoretisch zur Heizung der Winderhitzungsapparate erforderliche Gasmenge langt bei Weitem nicht aus. Hieran trägt Schuld die grosse Oberfläche der Cowper-Apparate. Die Strahlung liesse sich durch zweckentsprechende Anstrichmasse, die Leitung dadurch vermindern, dass man das Mauerwerk frei in den Blechmantel stellt und die im Zwischenraume erwärmte Luft zur Verbrennung der Gase benutzt. Der Wärmeverlust durch Abgabe von Wärme an die Luft könnte dadurch herunter gebracht werden, dass man Steinmaterial von geringer Wärmeleitfähigkeit, ähnlich wie in den Heisswindleitungen, benutzt. Um mit einem Minimum von Gas zur Heizung des Apparates auszukommen, ist für die richtige Führung der Verbrennung Sorge zu tragen. Man sollte nach Vorschlag des Verf. die Verbrennungsluft durch ein Rohr bis in das Centrum des Schachtes führen, um eine gleichmässige und vollständige Mischung von Gas und Luft zu erzielen. Die schwierigste Aufgabe bei Construction von Wärmespeichern ist die Erzielung einer gleichmässigen Vertheilung der Heizgase auf die Canäle des Wärmespeichers. Man würde eine Verbesserung gegen die Resultate der jetzt gebräuchlichen Apparate erzielen, wenn man den Querschnitt des Schachtes vergrösserte durch Erweiterung des oberen Theiles des Schachtes, durch eine Abschrägung der Oberfläche des Wärmespeichers, wobei die obere

Endfläche des Schachtmauerwerkes convexe Gestalt hätte. Da es sehr schwer ist, von einem Platze aus die zuströmenden Heizgase auf eine grosse Fläche zu vertheilen, so empfiehlt Verf. eine Construction, bei welcher mehrere Einströmungsöffnungen vorhanden sind. Macht man dabei die Kuppel geräumig und weit genug, um Gaszuführung von mehreren Stellen und die Vornahme der Verbrennung zu gestatten, so wird der Verbrennungsschacht überflüssig. Bei der vollkommeneren Verbrennung der Gase resultirt ein geringerer Gasverbrauch. Die Zuleitung von Gas und Luft in die Kuppel geschieht durch neben oder in einander liegende Oeffnungen; durch mehrere solcher Brenner vertheilen sich die Gase über die Canäle gleichmässiger, die Windtemperatur wird höher, die Beanspruchung der Canäle geringer, die Apparate können niedriger und breiter werden, was für die Reinigung sehr vortheilhaft ist. Am besten wird man den Wind tangential, statt radial zuführen. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 323.) u

Ueber Titaneisen.

Von E. Bahlsen.

Früher nahm man an, dass ein Titangehalt in Eisenerzen beim Schmelzen die Schlacke strengflüssig und schwer schmelzbar mache. Rossi hat diese Ansicht 1896 widerlegt und gezeigt, dass die Schlacken leicht schmelzbar sind, wenn das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure und Titansäure zu dem Sauerstoff der Basen annähernd 4:3 ist, beim Ueberwiegen der Basen werden sie aber schneller strengflüssig als reine Silicate. Ledebur zeigte, dass vom Roheisen im Hochofen nur 0,20 Proc. Titan aufgenommen wird; Ferrotitane waren also im Hochofen nicht herstellbar. Goldschmidt hat dann auf aluminothermischem Wege Ferrotitan hergestellt. Titaneisenerze treten in den Vereinigten Staaten, Canada, Norwegen, Schweden und Russland in mächtigen Lagern auf, sie können bis 50 Proc. Titansäure enthalten, sie sind meist frei von Schwefel und Phosphor, enthalten wenig Kieselsäure, eignen sich also zur Herstellung von Ferrotitan sehr gut. Zur Reduction von 100 Th. Eisenoxyd und 100 Th. Titansäure nach Goldschmidt sind 83,3 Th. Aluminium erforderlich. Das zur Reduction erforderliche Aluminiumpulver ist 7—10 Mal so theuer wie Block-Aluminium, deshalb hat Rossi ein anderes Verfahren zur Herstellung von Ferrotitanen eingeschlagen. Die aluminothermisch hergestellten Ferrotitane sind übrigens sehr unrein, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Rossi benutzt einen gewöhnlichen Siemens'schen elektrischen Ofen, bringt in den Tiegel Aluminium und Eisenschrott, schmilzt ein und schüttet zwischen Elektrode und Tiegelfwand das titanhaltige Material ein. Letzteres ist gemahlene Titaneisenerze, auch in Mischung mit Rutil, oder sogen. Concentrat. Beim Schmelzen erhält man scharf getrennt die Ferrotitanlegirung von der Aluminiumschlacke. 100 kg lassen sich in 1½—2 Std. herstellen, auch eine Raffination des Metalles ist möglich. Canadisches Erz mit 24 Proc. Titan und 35 Proc. Eisen gab eine Legirung mit 35—40 Proc. Titan, Adirondak-Erz mit 8,5—9 Proc. Titan und 58—60 Proc. Eisen eine solche von 13 Proc., durch Herstellung sogen. Concentrate liess sich aber aus letzterem Erz direct Ferrotitan mit 75,8 Proc. gewinnen. Man mischt zu diesem Zwecke Erz mit so viel Kohlenstoff (Holzkohle), dass nur das Eisenoxyd reducirt wird, und erzeugt bei Gegenwart von Kalk und anderen Basen mit dem elektrischen Strom Hochofenhitze, es entsteht siliciumhaltiges Roheisen und eine Kalktitanatschlacke. Letztere, als Concentrat bezeichnet, enthält 35 Proc. Titan und nur 2—3 Proc. Eisen. Durch Reduction dieses Concentrates wird wesentlich ein Aluminium gespart. Durch Reduction von Titaneisenerzen mit Kohle im elektrischen Ofen erzielt man Legirungen mit 10—12 Proc. Titan, von grauem, graphitischem Bruch; die anderen Legirungen sind silberweiss. Analysen sind angeführt. Zusatz von 4 Proc. des 10-proc. Ferrotitans zu Roheisen erhöht die Biegefestigkeit um 20—25 Proc., die Zugfestigkeit um 30—50 Proc., das Verhältniss von graphitischem und gebundenem Kohlenstoff bleibt dabei dasselbe. Um den Einfluss von Titan auf Flusseisen und Stahl zu studiren, erhielt Tiegelstahl 2—5 Proc. Titan. Aus einer beigegebenen Tabelle sind die Veränderungen von Elasticität, Zugfestigkeit, Querschnittsverringern und Längenausdehnung zu entnehmen von fast gleich zusammengesetztem Hadfield-Stahl und Titanstahl. Es ergibt sich eine Erhöhung der Elasticitätsgrenze, Zunahme der Längenausdehnung und Querschnittsverringern vor dem Bruch. Bemerkenswerth ist noch, dass die Ferrotitane specifisch leichter sind als Gusseisen und Stahl. In Folge des hohen Schmelzpunktes sind Legirungen mit mehr als 15 Proc. Titan nur schwer verwendbar. Auch Kupfertitanlegirungen mit 8—15 Proc. hat Rossi gewonnen, die namentlich als Zusatz zu Manganbronze günstige Resultate ergeben haben. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 326.) u

Der Bleibergbau zu Linares in Spanien. Von E. Mackey-Heriot. (Eng. and Mining Journ. 1902. 73, 68.)

Die Pachuca Stampf-Batterie und ihre Vorgänger. Von M. P. Boss. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mexican Meet.)

Die Kohlenfelder von Las Esperanzas, Coahuila, Mexico. Von Ed. Ludlow. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mexican Meet.)

Der Bergbaubezirk von Pachuca, Mexico. Von E. Ordóñez. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Mexican Meet.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Künstlicher Graphit.**

Von Fr. A. J. Fitzgerald.

1891 entdeckte E. G. Acheson das Siliciumcarbid. Bei der Herstellung desselben macht man einen Kern von Kohlenstückchen, der beim Erhitzen die umliegende Kieselsäure und Koks in Siliciumcarbid verwandelt. Acheson fand nun, dass der Theil der Masse um den Kern herum aus reinem Kohlenstoff bestand mit allen Eigenschaften des Graphites. Auch jetzt noch besteht die Herstellung des künstlichen Graphites nicht in einer directen Umwandlung aus Kohle, sondern mehr in einer Art Dissociation des Kohlenstoffs von einem Material, mit dem derselbe erst chemisch gebunden wurde. Unreines oder eisenhaltiges Kohlenmaterial giebt grössere Graphitausbeuten. Das carbidbildende Material braucht nicht in solchen Mengen angewendet zu werden, um allen Kohlenstoff umzuwandeln. Die Oefen, in denen Acheson Graphit und Graphitelektroden herstellt, sind in Form und Grösse wie die Carborundum-Oefen beschaffen. Zur Herstellung von Graphitelektroden werden Elektroden aus Petroleumkoks und Pech geformt. Der Masse setzt man zuvor als carbidbildendes Material Kieselsäure oder Eisenoxyd zu. Zur Umwandlung in Graphit werden die Elektroden im Ofen dann über den Verdampfungspunkt von Eisen und Kieselsäure erhitzt. Zur Gewinnung von Graphit für Tiegel, Farbe etc. wird Anthracit verwendet. Während Elektroden aus amorpher Kohle eine Dichte von 1,90 und einen elektrischen Widerstand von 0,00124 Ω pro 1 Quadrat-Zoll haben, zeigen Graphitelektroden 2,19 Dichte und 0,00032 Ω Widerstand. Bei der grossen Hitze im Ofen verflüchtigen sich fast alle fremden Substanzen, und es bleibt nur 0,1—0,5 Proc. Asche zurück. Die Widerstandsfähigkeit solcher Elektroden bei der Kochsalz-Elektrolyse ist bedeutend. Das gewöhnliche Graphitproduct des Ofens hat 5 Proc. Asche und ist reiner als Naturgraphit, lässt sich aber noch reiner herstellen. 1901 sind an den Niagara-Fällen 1000 t Graphit aus amorpher Kohle gewonnen worden. Die Grösse der herzustellenden Elektroden ist vorläufig durch Ofenabmessungen begrenzt, sie beträgt höchstens 70 \times 90 \times 20 cm. (*Eng. and Mining Journ.* 1902. 73, 310.)

Ueber directe Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff.

Von W. von Bolton.

Es war bisher nicht gelungen, Chlor direct mit Kohlenstoff zu vereinigen. Verf. stellte sich daher die Aufgabe, zu untersuchen, ob dies nicht unter Anwendung des elektrischen Lichtbogens doch möglich sein würde. Da er nun beobachtete, dass Tetrachlorkohlenstoffdampf durch den in Luft befindlichen Lichtbogen in seine Bestandtheile zerlegt wurde, so versuchte er, diese Zersetzung in einem geschlossenen Recipienten sich vollziehen zu lassen. Dieser Versuch führte nicht zum Ziele, da der ausgeschiedene Kohlenstoff den Lichtbogen verdeckte und das freigeordnete Chlor von den Stellen, an denen die höchste Temperatur herrschte, ausschloss. Es blieb also nur übrig, reines Chlor dem zwischen Kohlenspitzen gezogenen Lichtbogen auszusetzen, und es gelang, auf diesem Wege, beide Körper mit einander zu vereinigen, nachdem der Recipient von beiläufig 2 l Inhalt durch eine Einschnürung in eine Reaktionskammer, in welcher die Kohlenspitzen glühten, und in eine Krystallisationskammer, in welcher sich das entstehende Product niederschlug, getheilt worden war. Die letztere war um den Niederschlag zu beschleunigen, in eine Kältemischung gebracht. Der in ihr niedergeschlagene Körper erwies sich als Perchloräthan (C_2Cl_6). In ähnlicher Weise mit Brom und Jod angestellte Versuche schienen dafür zu sprechen, dass auch diese Körper in der Hitze des Lichtbogens direct mit Kohlenstoff vereinigt werden können. (*Ztschr. Elektrochem.* 1902. 8, 165.)

Die Cooper-Hewitt-Lampe.

Von A. Bainville.

Cooper-Hewitt hat vor Kurzem über seine Quecksilberdampflampen in einer Sitzung des amerikanischen elektrotechnischen Vereins einen Vortrag gehalten, wobei der Sitzungssaal mit solchen Lampen beleuchtet war. Die Spannung, bei der sie brannten, war 118 V., und sie brauchten für eine sphärische Kerze etwa 0,5 W. Gegenwärtig werden sie von 10—3000 Kerzenstärke hergestellt. Ihr Licht enthält keine rothen Strahlen, in welcher Eigenschaft ihr Erfinder, allerdings im Gegensatz zu der Ansicht Anderer, einen wesentlichen Vortheil hinsichtlich dessen raumdurchdringender Kraft sieht. Ueber ihre Verwendbarkeit wird man noch im Zweifel sein müssen, und dies um so mehr, als Cooper-Hewitt ein neues Modell seiner Lampe vorgeführt hat, welches ein anderes Gas enthält als Quecksilberdampf, mit Metallelektroden, von denen er fordert, dass sie während des Brennens der Lampe keine chemische oder physikalische Aenderung erleiden, ohne jedoch den hierfür brauchbaren Stoff anzugeben. Bei diesen Lampen soll die in Gluth gerathene Kathode das Licht ausstrahlen; sie reguliren sich nach Cooper-Hewitt's Angabe selbst, und sie würden deshalb in einem grossen, Spannungsänderungen unterworfenen Stromkreise brennen können. (*L'Electricien* 1902. 22, 165.)

Das Dia-Kabel.

Von C. H. Wordingham.

Ein solcher Kabel unterschied sich von anderen namentlich dadurch, dass es mit einer 2,4 mm dicken Dialitschicht überzogen war, einer neuen isolirenden Substanz, deren Zusammensetzung noch geheim gehalten wird. Sie soll namentlich gegen Wasser gut isoliren, die mit ihr umhüllten Kabel sollen der Elektrolyse nicht ausgesetzt sein, bei Stromüberlastung soll sie nicht schmelzen, leicht und billig sein und bei gewöhnlichen Kabeln vielleicht sogar den Bleimantel ersetzen können. (*Elektrotechn. Ztschr.* 1902. 24, 244.)

16. Photochemie. Photographie.**Zum Contrablau des Herrn Lüppo-Cramer.**

Von Otto Wiener.

Lüppo-Cramer¹⁰⁾ hatte bei seinen nach dem Lippmann'schen Farbenverfahren hergestellten Spectralaufnahmen jenseits des Roth einen schmalen blauen Streifen bemerkt, den er „Contrablau“ nannte, und von dem er vermuthete, dass er genau das Doppelte von der Wellenlänge des normalen Blau habe. Verf. stellt fest, dass es sich bei den Beobachtungen Lüppo-Cramer's nicht um ein Blau zweiter Ordnung, wie es allerdings bei ausreichend weiter Sensibilisirung einer Lippmann'schen Platte in Ultraroth hinein neben dem normalen Spectrum vorkommen könnte, gehandelt hat, sondern nur um ein durch die Mitwirkung der Oberflächenreflexion hervorgerufenes Blau. In demselben Sinne hatte sich früher schon R. Neuhauss geäussert. Die Oberfläche einer entwickelten Lippmann'schen Platte wirft gleich einem Spiegel Licht zurück, welches zur Interferenz gelangt mit dem Lichte, das an den Inneren der Schicht gebildeten Zenker'schen dünnen Blättchen, deren erstes höchstens $\frac{1}{4}$ Wellenlänge von der Schichtoberfläche entfernt ist, reflectirt wird. Die Intensität der Oberflächenwelle ist aber bedeutend stärker als die des von einem dünnen Blättchen zurückgeworfenen Lichtes und kann sogar grösser sein als die Gesamtintensität des von allen Blättchen zurückgeworfenen Lichtes. Vermöge ihrer störenden Interferenzwirkung hat die Oberflächenwelle die Macht, eine völlig andere Farbe zum Vorschein kommen zu lassen, als sie unter ausschliesslicher Wirkung der an den dünnen Blättchen zurückgeworfenen Wellen zu Stande kommen würde. Eine Folge der durch die Oberflächenwelle erzeugten störenden Interferenz ist die Entstehung einer Farbe, die im Allgemeinen weiter nach Roth zu liegt, als die bei der Belichtung wirksam gewesene Farbe. Die Platte macht deshalb den Eindruck, als ob sie weiter nach Roth zu sensibilisirt wäre, als sie es thatsächlich ist. Das Unterscheidungsmittel dafür, ob nur ein scheinbares oder ein richtiges Blau zweiter Ordnung vorliegt, besteht in der Beseitigung der Oberflächenwelle durch Eintauchen der Platte in Benzol oder Canadabalsam. In Canadabalsam, dessen Brechungsexponent dem der fertigen Lippmann'schen Gelatineschicht sehr nahe kommt, gelingt diese Beseitigung am vollkommensten. Verdankt ein jenseits des Roth im Lippmann'schen Spectrum bemerkbares Blau wirklich seine Entstehung vorwiegend der Reflexion des Lichtes an den Zenker'schen Blättchen, so muss es nach Eintauchen der Platte in Benzol oder Canadabalsam um so reiner hervortreten; war es aber nur unter Mitwirkung der Oberflächenwelle entstanden, so muss es bei diesem Versuche verschwinden. Bei den Versuchen des Verf. verschwand das jenseits des Roth auf den Platten bemerkbare Blau stets beim Eintauchen derselben in Benzol, und es trat das Roth, welches bei der Belichtung auf die Platte gewirkt hatte, hervor. Auch Lüppo-Cramer theilte (l. c.) mit, dass er den Versuch des Untertauchens der Platten unter Benzol angestellt habe, und dass dabei das Blau verschwunden sei. Dies ist also ein sicherer Beweis dafür, dass es sich bei seinen Beobachtungen nur um ein durch die Mitwirkung der Oberflächenwelle hervorgerufenes Blau, nicht um ein Contrablau gehandelt hat. Lüppo-Cramer hat allerdings irrthümlich aus diesem Versuche einen Beweis für seine Anschauungen zu finden geglaubt. (*Phot. Corr.* 1902. 39, 141.)

17. Gewerbliche Mittheilungen.**Blauer Cap-Asbest als Isolirmittel.**

Der blaue Cap-Asbest kommt in faseriger Form in Süd-Afrika, und zwar in den der Cape Asbestos Company, Limited, in Turin gehörigen Minen in ausgiebigsten Quantitäten vor. Dieser blaue Asbest wird in Adern bis zu 10 cm Stärke gefunden, welche sich aus compact parallel an einander liegenden Fasern zusammensetzen. Er zeichnet sich aus durch Leichtigkeit des Gewichtes, grosse Stärke und Dehnbarkeit und vor Allem durch aussergewöhnlich grosse Isolirfähigkeit. Jede einzelne Faser des blauen Cap-Asbestes ist von so ausserordentlicher Feinheit, dass es möglich ist, das Material so zu präpariren oder zu öffnen, dass in Folge der auf diese Weise geschaffenen grossen Anzahl Luftzellen dieser Asbest ein höchst vollkommenes Isolirmaterial darstellt. Die oben genannte Turiner Firma bringt das neue Isolirmaterial in Form von Asbest-Matratzen und -Schnüren in den Handel. (Nach einges. Original.)

¹⁰⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 280.