

# Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 19. April 1902.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 32.)

No. 14. 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.

### Neue Apparate.

Von Charles B. Williams.

Eine Vorrichtung zum Anbringen einer Marke an Maasskolben. An einem stabilen eisernen Stativ sind 2 verschiebbare Arme angebracht, die an der Stativstange sich in dem erforderlichen Abstand beliebig festschrauben lassen. Durch das verdickte äussere Ende des unteren Armes ist der Stiel eines für die Aufnahme des zu markirenden Kolbens bestimmten konischen Holzgefässes geführt; der Stiel trägt unterhalb des Armes einen Griff zum Drehen des Holzgefässes. Der obere Arm besitzt an seinem Ende einen Conus aus Kautschuk oder Kork, welcher in die Mündung des zu markirenden Kolbens eingesetzt und durch eine Schraube von oben her in die Mündung festgedrückt werden kann. Zwischen den beiden genannten Armen wird in der Höhe, wo die Marke an den Kolbenhals angebracht werden soll, ein dritter Arm festgeschraubt, welcher an seinem äusseren Ende einen rechtwinkelig gebogenen Stahlstift mit feiner Spitze trägt. Diese wird auf die Stelle des Kolbenhalses aufgesetzt, wo die Marke um den Kolbenhals herum angebracht werden soll. Durch Drehen des unten befindlichen Griffes wird das Holzgefäss sammt dem Kolben im Kreise herumgedreht, wobei die feststehende Stahlspitze in eine auf dem Kolbenhals dünn aufgetragene Wachsschicht die Marke einritz. Diese wird dann durch Fluorwasserstoffsäure eingätzt. — Ferner beschreibt Verf. ein von ihm verwendetes modificirtes Kugelrohr für Stickstoffapparate. Das von der 5 cm Durchmesser besitzenden Kugel nach oben gehende Rohrstück ist 5 cm lang, das nach unten gehende 18 cm. Die Weite des Rohres beträgt 7 mm, die Wandstärke ca. 1 mm. Das untere Ende des Rohres ist bis auf 5 Oeffnungen von 2 mm Durchmesser zugeschmolzen. Dieses Kugelrohr soll eine bessere Absorption des bei Stickstoffbestimmungen entwickelten Ammoniaks durch die  $\frac{1}{2}$ -Säure bewirken. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 246.)

### Ueber die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Ammoniak und Ammoniakbasen.

Von W. Herz.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über Gleichgewichtserscheinungen und quantitative Ausfällungen von Zink hat Verf. jetzt einige Versuche über die Löslichkeit des Zinkhydroxyds  $Zn(OH)_2$  in Ammoniak und Ammoniakbasen ausgeführt. Das zu den Versuchen benutzte Zinkhydroxyd wurde derart hergestellt, dass aus einer Lösung von Zinkvitriol  $Zn(OH)_2$  durch Ammoniak gefällt, abgesaugt und mit Wasser vollständig ausgefällt wurde. Darauf wurde das Hydroxyd so lange im Trockenschrank auf 60–70° erwärmt, bis es sich zu einem feinen weissen Pulver zerreiben liess. Dasselbe (im Ueberschuss) wurde mit den zur Auflösung bestimmten Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur (17–19° C.) 2–3 Tage lang geschüttelt und das gelöste Zink dadurch bestimmt, dass eine vom Zinkhydroxyd abfiltrirte abpipetirte Menge der Lösung (20–200 ccm) eingedampft und gegläut wurde. Das so hergestellte Zinkoxyd wurde gewogen. Das allgemeine Resultat dieser Löslichkeitsbestimmungen ist, dass zur Lösung des getrockneten Zinkhydroxydes um so mehr Molekeln Base nothwendig sind, je verdünnter die Base ist. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch organische Radicale wird die Löslichkeit erniedrigt, und zwar um so mehr, je höher das Moleculargewicht der Substituenten ist. Disubstituirte Amine (Dimethyl- und Diäthylamin) lösen Zinkhydroxyd nicht mehr auf. (Ztschr. anorgan. Chem. 1902. 30, 280.)

### Die Einwirkung des Ammoniumparamolybdates auf die spezifische Drehung des polarisirten Lichtes des Natriumbitartrates.

Von P. Klason und John Köhler.

Mit Rücksicht auf die Steigerung des Drehungsvermögens bei der Weinsäure und den sauren Salzen derselben, die sich beim Zusatz von Molybdänsalzen und Wolframsalzen zeigt, haben Rosenheim und Itzig die Regel aufgestellt, dass das Maximum der Drehung erst dann eintritt, wenn auf jedes zweiwerthige Weinsäure-Ion zwei einwerthige Alkali-Ionen kommen. — Bei den Berechnungen ist Itzig von der Formel Delafontaine's für molybdänsaures Ammonium  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$

ausgegangen, ohne Rücksicht auf die Untersuchungen von Klason über dasselbe Salz zu nehmen, indem dieser letztere behauptet, dass das Salz eigentlich ein Doppelsalz von Di- und Triammoniumtrimolybdat  $(NH_4)_2H_4Mo_3O_{12} + (NH_4)_3H_3Mo_3O_{12}$  ist. Die Verf. haben zu den Versuchen nur ganz reine und von ihnen selbst hergestellte Salze verwendet und dadurch festgestellt, dass das von Itzig gefundene Maximum 456,7 zu niedrig ist, und dass überhaupt alle die von Itzig gemachten Bestimmungen zu niedrig sind. Nach den Versuchen der Verf. steigt der Werth des Maximums mit der Concentration. — Interessant ist es, zugleich die Bestimmungen bei starken Verdünnungen zu beobachten, indem die Regel um so weniger passt, je stärker die Verdünnung fortgesetzt wird. — Es ist auch klar, dass eine allgemeine Regel für das Drehungsmaximum nicht allein Rücksicht auf die Alkali-Ionen nehmen kann, ohne zugleich der Molybdänsäure und der Concentration Rechnung zu tragen, welche letztere offenbar einen grossen Einfluss auf die Beschaffenheit und die Anzahl der activen Ionen ausübt. — Ueberhaupt ist das ganze optische Verhalten sehr wohl mit der Annahme vereinbar, dass die in einer concentrirten Lösung entstandene Verbindung bei der Verdünnung auf's Neue durch Hydrolyse theilweise zertheilt wird; eine Hydrolyse, die durch Ueberschuss von Molybdat verkleinert werden kann. — Spätere Untersuchungen der Verf. werden hoffentlich noch mehr Klarheit in diese Frage bringen, vorläufig sind sie der Ansicht, dass die Molybdänsäure und die Weinsäure eine complexe, leicht hydrolysirbare Säure  $MoO_2(COOH)_2$  bilden, die die Grundlage der hierher gehörenden Erscheinungen bildet. (Oefvers. af Kgl. Vetensk. Acad. Förhandl. 1901. 58, 709.)

Ueber die Beziehung zwischen Temperatur und Luftbewegung in der Atmosphäre unter stationären Verhältnissen. Von J. W. Sandström. (Oefvers. af Kgl. Vetensk. Acad. Förhandl. 1901. 58, 759.)

Metallseifen aus Leinöl. Eine Untersuchung ihrer Löslichkeiten in gewissen Kohlenwasserstoffen. Von Hermann T. Vulté und Harriet Winfield Gibson. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 215.)

Ein rotirender Cementofen für Laboratoriumsgebrauch. Von E. D. Campbell. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 248.)

Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. Von P. Walden und M. Centnerszwer. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 30, 145.)

Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure. Von J. M. van Bemmelen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 30, 265.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Ueber reines Jod.

Von A. Ladenburg.

Sogenanntes reines Jodkalium, das nach den Versuchen des Verf. noch 0,07 Proc. Chloralkalium enthält, wird in Jodsilber verwandelt und dieses nach Filtration und Auswaschen 24 Stunden mit concentrirtem Ammoniak geschüttelt, dann abgesaugt und vollständig ausgewaschen. (Chlorsilber ist weit mehr, etwa 1000 Mal so löslich in Ammoniak wie Jodsilber.) Das Jodsilber ist dann vollständig rein, seine Löslichkeit in verdünntem Ammoniak bleibt constant. Und zwar beträgt die Löslichkeit des Jodsilbers in 100 Th. Ammoniak (vom spec. Gew. 0,971 bei 15°) bei 16° als Mittel von 3 Versuchen 0,0045 Th. Jodsilber. Um aus letzterem das Jod zu gewinnen, reducirt man es in der Kälte mit reinem Zink und Schwefelsäure und zerlegt das gebildete Jodzink durch salpetrige Säure. Das ausgeschiedene Jod wird dann noch 1–2 Mal mit Wasserdampf übergetrieben und dann über Chlorcalcium getrocknet. Das reine Jod erscheint etwas schwärzer und weniger leicht flüchtig als gewöhnliches Jod; der Siedepunkt wurde nach Anbringung aller Correcturen zu 183,05° gefunden. Der Schmelzpunkt des Jodes wurde in einem kleinen Röhrchen im Roth'schen Apparate zu 116,1° bestimmt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes in weiten Röhren, so dass das Thermometer von dem schmelzenden Jod umgeben war, wurde für Schmelz- und Erstarrungspunkt 113,7° gefunden. Als spec. Gewicht ergab sich im Mittel von 3 Bestimmungen:  $d_4^{20} = 4,933$ . (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1256.)

**Zur Kenntniss des Selen.****I. Ueber Phosphorselenverbindungen.**

Von Julius Meyer.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind folgende: 1. Die von Hahn<sup>1)</sup> als chemische Verbindungen betrachteten Schmelzproducte  $P_4Se$  und  $P_2Se$  sind keine chemischen Verbindungen, sondern Auflösungen von Selen in gelbem Phosphor. 2. Als chemische Verbindungen sind  $P_4Se_3$  und  $P_2Se_5$  zu betrachten. 3. Obwohl  $P_2Se_3$  durch Destillation in 2 Körper zerlegt werden kann, darf man die Existenz dieser Verbindung nicht für ausgeschlossen halten. (*Ztschr. anorgan. Chem.* 1902. **30**, 258.)  $\delta$

**Notiz über Cerperoxyd.**

Von E. Baur.

Cerolösungen in Kaliumcarbonat peroxydiren sich an der Luft, wobei sie sich tief dunkelroth färben, und es ist Job<sup>2)</sup> gelungen, aus solchen Lösungen eine monoklin krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung  $(CO_2)_3Ce_2O_3 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$  zu isoliren. Diese Substanz enthält also das Cer in der Oxydationsstufe  $CeO_3$ , und da das Cerioxyd die Zusammensetzung  $CeO_2$ , das Ceroxydul aber  $Ce_2O_3$  besitzt, so folgt ein Activirungsverhältniss von 2:1. Verf. beschreibt einige Versuche, welche die Job'sche Arbeit über die Peroxydation des Cers noch etwas vervollständigen sollen. Die durch Schütteln oder Durchleiten von Luft peroxydirten Cerolösungen enthalten nicht allen aufgenommenen Sauerstoff in Form von Peroxyd, vielmehr setzt sich während der Absorption ein Theil desselben mit übrigem Cerosalz zu Cerisalz um. Weiterhin wurde die Oxydation der alkalicarbonatischen Cerolösungen in Gegenwart von arseniger Säure verfolgt. Es entstehen dabei hellgelbe Lösungen von Cerikaliumcarbonat, bezw. gelbe basische Cerifällungen, während sich daneben die arsenige Säure, welche als „Acceptor“ wirkt, oxydirt. Die Peroxydation findet auch statt, wenn Cerotartar in Kaliumcarbonat gelöst und Luft durchgeleitet wird. — Ferner untersuchte Verf. die Wirkung des Cers auf die Reaction zwischen Jodkalium und Hydroperoxyd, ähnlich wie dies Manchot beim Eisen ausgeführt hat. In saurer Lösung wirken Cerosalze nicht merklich katalytisch auf Jodkalium und Hydroperoxyd, auch nicht bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfersulfat. In neutraler Lösung dagegen findet eine Jodabscheidung statt, während sich ausserdem Cerihydrat bildet. Der eine Vorgang ist zeitlich an den anderen geknüpft. Wird das Salz von Job mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich neben Kohlensäure Sauerstoff, und in der farblosen Lösung findet man dann neben Cerosulfat Hydroperoxyd. Verläuft die Zersetzung nach der Gleichung:

$$2CeO_3 + 4H_2SO_4 = 2Ce(SO_4)_2 + 2H_2O + 2H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O_2 + 2H_2O,$$

so hat man die doppelte Menge gasförmigen Sauerstoff zu erwarten als activen Sauerstoff in Form von  $H_2O_2$ . Thatsächlich findet man mehr als die doppelte Menge gasförmigen Sauerstoff, offenbar weil sich während der Reaction eine gewisse schwankende Menge Hydroperoxyd spontan zersetzt. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1902. **30**, 251.)  $\delta$

**Studien zur****Zulkowski'schen Theorie über Glas und hydraulische Bindemittel.**

Von Arthur Glaessner.

In Ergänzung der Arbeiten von Zulkowski hat Verf. es unternommen, zu untersuchen, 1. ob sich Titan- und Zirkonsäure sowohl beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten, als auch beim fortgesetzten Erhitzen mit Kalk und ähnlichen Basen im Seger-Ofen ebenso verhalten wie die Kieselsäure, d. h. einerseits Metaalkaliverbindungen, andererseits hydraulische Producte liefern, und 2. wie die Zusammensetzung der Hydrate jener Pyrosäuren beschaffen ist, die sich beim Schmelzen der Thonerde, des Eisen- und Chromoxydes mit Alkalicarbonaten in die entsprechenden Alkalisalze umsetzen. Die bei seiner eingehenden Arbeit erhaltenen Resultate fasst Verf. zu folgenden Punkten zusammen: 1. Die Titansäure liefert analog der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit Potasche metatitansaures Kalium ( $TiO_2 \cdot K_2O$ ). 2. Mit 2 Mol. Calciumcarbonat liefert dieselbe beim Erhitzen im Seger-Ofen ein wenig gesintertes, erdig aussehendes Product ohne hydraulische Eigenschaften, welches viel weniger Wasser bindet, als die Theorie verlangt, und da diese Wassermengen nicht unter einander stimmen, lässt sich nichts Sicheres über die Constitution dieses Productes aussagen. 3. Die Zirkonsäure verbindet sich analog der Kiesel- und Titansäure mit schmelzendem Alkalicarbonat, doch erfolgt diese Verbindung sehr schwer und äusserst langsam, wobei schliesslich ein Monoalkalimetazirkonat gebildet werden dürfte. 4. Die Zirkonsäure liefert mit 2 Mol. Calciumcarbonat beim Erhitzen im Heinecke-Ofen eine Verbindung, die keine hydraulischen Eigenschaften zeigt, und die beim Hydratisiren die Hälfte des Kalkes abspaltet, somit ein basisches Dicalciummetazirkonat darstellt. 5. In Uebereinstimmung mit Zulkowski wurde gefunden, dass auch die Thonerde beim Schmelzen mit Potasche nur 1 Mol. Kaliumoxyd aufnimmt. Das so erhaltene Monokaliumaluminat ist in Wasser löslich, und wenn diese Lösung mit Kohlensäure behandelt wird, so fällt kein Monohydrat, sondern das Trihydrat der Thonerde heraus. 6. Das Eisenoxyd verbindet sich

beim Schmelzen mit Potasche analog allen obigen Substanzen ebenfalls nur mit 1 Mol. Kaliumoxyd, und dieses Ferrit wird durch Wasser sofort in Aetzkali und in ein colloidales Eisenoxydhydrat von unbestimmtem, wechselndem Wassergehalte zersetzt. (*Chem. Ind.* 1902. **25**, 186.)  $\beta$

**3. Organische Chemie.****Ueber den Succindialdehyd. II.**

Von C. Harries.

In Ergänzung seiner früheren Mittheilung<sup>3)</sup> über die Darstellung des Succindialdehyds (aus dem durch Aufspaltung von Pyrrol mit Hydroxylamin gewonnenen Succindialdoxim und Stickoxyden) theilt Verf. folgendes modificirte Verfahren mit: 20 g des fein gepulverten Aldoxims werden in 30 g Wasser suspendirt, diese mit  $N_2O_3$  (aus Arsenik und Salpetersäure entwickelt) behandelt, darauf mit ca. 6 g Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt und in einem Kolben von 300 ccm Inhalt unter Einleiten eines Kohlensäurestromes zuerst bei 30° im Vacuum auf 15 ccm eingengt, dann die Vorlage gewechselt und schnell bis 120° aus einem Oelbade destillirt. Der zuletzt übergehende Antheil wird dann nochmals fractionirt und ergibt ca. 7 g glasigen Succindialdehyd; im ersten Vorlauf befinden sich etwa noch 3—4 g davon, von denen man durch vorsichtiges Fractioniren noch ca. 1—2 g gewinnen kann. Die Umsetzung des Succindialdoxims zum Dialdehyd geht zu ca. 70—80 Proc. vor sich, davon kann man aber nur ca. 60 Proc. wegen der Flüchtigkeit der Substanz mit Wasserdampf isoliren. Statt gasförmiger salpetriger Säure kann man auch Aethylnitrit und Eisessig benutzen. — Von dem Succindialdehyd sind 5 Modificationen aufgefunden worden: I. flüssige, II. glasige oder gewöhnliche, III. feste, aus Wasser, IV. feste, aus Benzol, V. amorphe unlösliche Modification. Die ersten vier gehen leicht in einander über und sieden sämmtlich ohne Zersetzung bei 169° unter 761 mm Druck. Die flüssige Modification entsteht, wenn der frisch bereitete Succindialdehyd mehrfach durch Vacuumdestillation in ganz reinen Zustand gebracht wird. Sie bildet ein farbloses, leicht flüssiges Oel, welches sich in diesem Zustande etwa 5 Std. erhalten lässt. Dann findet plötzlich Umwandlung in den glasigen Zustand unter starker (12 Proc.) Volumencontraction statt. Nach 3—4-stünd. Stehen ist bereits eine 3-fache Moleculargrösse vorhanden. Verf. hat die glasige Modification, die nach ihm einige Aehnlichkeit mit gewissen Colloiden (Kautschuk) besitzt, genauer untersucht. Dieselbe hat mindestens die Moleculargrösse  $M_5$ , bei steigender Temperatur erfolgt allmählich Dissociation in einfache Molekeln. — Die feste Form III des Succindialdehyds erhält man, wenn die geschmolzene glasige Form bei ca. 50° in Wasser von der gleichen Temperatur tropfen gelassen wird. Beim Abkühlen erstarrt der nicht gelöste Antheil in weissen Krystalldrusen vom Schmp. 64°. Die feste Form IV wird in kleinen Mengen beim Abdunsten einer benzolischen Lösung des reinen Aldehyds gewonnen; sie krystallisirt in feinen langen Nadeln und schmilzt zwischen 130 und 140°. Die amorphe Form V oder Parasuccindialdehyd wird gewonnen beim Stehenlassen einer Acetonlösung des Aldehyds mit wasserfreier Oxalsäure. Sie bildet ein undeutlich krystallinisches weisses Pulver, welches von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen wird. Die Substanz zersetzt sich bei 90—100° und geht dabei in geringem Maasse, ebenso wie beim Kochen mit Salzsäure in die einfache Form über. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. **35**, 1183.)  $\beta$

**Amidosäuren und Hexonbasen in der Melassenschlempe.**

Von Bresler.

Aus belgischer Schlempe wurden  $\alpha$ -Amidoisobutylessigsäure, Amidovaleriansäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylamidopropionsäure, Tyrosin, Histidin, Arginin und Lysin isolirt, die wahrscheinlich durch Spaltung von Eiweissstoffen entstehen. (*D. Zuckerind.* 1902. **27**, 525.)  $\lambda$

**Bildung von Tropin aus Tropidin und die Synthese des Atropins.**

Von A. Ladenburg.

Wie Verf. in vorliegender Arbeit beweist, gelingt es verhältnissmässig leicht, Tropidin durch Bromwasserstoff direct in Tropin umzuwandeln, indem man nämlich das Bromhydrat des Tropidins mit etwas mehr als 1 Mol. rauchender, wässriger Bromwasserstoffsäure etwa 36—48 Std. im Wasserbadthermostaten bei 35° schüttelt. Das hierbei sich bildende Gemenge von Tropin und Pseudotropin trennte Verf. durch Umwandlung in das Goldsalz und dann in das Platinsalz, welches letzteres er für das charakteristischste Salz und für die Unterscheidung der beiden Basen am geeignetsten hält. Das Tropinplatindoppelsalz krystallisirt in grossen, prachtvollen, orangerothen Tafeln, die krystallwasserfrei sind und den Schmelz- und Zersetzungspunkt 197,5° zeigten. Hiermit ist der unangreifbare Beweis für die Bildung des Tropins gegeben. — Da inzwischen auch die Synthese des Tropidins Willstätter gelungen ist, so stellt sich die gesammte Atropin-Synthese folgendermassen: 1. Synthese des Glycerins; 2. aus Glycerin: Glutarsäure; 3. Glutarsäure in Suberon; 4. Suberon in Tropidin (Willstätter); 5. Tropidin in Tropin (Ladenburg); 6. Synthese der Tropasäure (Berthelot, Fittig und Tollens, Friedel, Ladenburg und Rügheimer); 7. aus Tropin und Tropasäure: Atropin (Ladenburg). (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. **35**, 1159.)  $\beta$

<sup>3)</sup> *Chem.-Ztg. Repert.* 1901. **25**, 206.<sup>1)</sup> *Journ. prakt. Chem.* 1864. **93**, 430.<sup>2)</sup> *Ann. Chim.* 1900. **7. Sér.** **20**, 253; *Chem.-Ztg.* 1899. **23**, 424.

### Ueber Bromderivate der Chinaalkaloide und über die mittels derselben gebildeten Verbindungen, die weniger Wasserstoff enthalten.

Von A. Christensen.

Verf. hat früher erwähnt<sup>4)</sup>, dass die 3 Chinaalkaloide Cinchonin, Cinchonidin und Chinin Dibromadditionsproducte bilden und diese Verbindungen aus denjenigen Perbromiden, welche ihre Bromhydrate bilden, gewonnen werden. Er hat bei seinen späteren Untersuchungen einen anderen einfacheren Weg eingeschlagen, indem er Brom zu dem ursprünglichen Alkaloid, in Bromwasserstoff und Essigsäure gelöst, addirte. Comstock und Koenig haben ebenfalls Cinchonin- und Chinindibromid erwähnt, während das Cinchonindibromid und das davon abgeleitete Dehydrocinchonidin früher nicht in der chemischen Literatur erwähnt worden sind. Es ist dem Verf. gelungen, diese beiden Verbindungen bei Behandlung der Dibromide mit alkoholischem Kali herzustellen, bei welchem Process 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten werden. Dieses Abspalten von Bromwasserstoff geschieht aber in zwei Phasen; die erste Molekel wird sehr leicht abgespalten, wodurch ein Monobromsubstitutionsproduct des ursprünglichen Alkaloides entsteht, bei weiterer anhaltender Behandlung bei 100° C. mit alkoholischem Kali erhält man das bromfreie Alkaloid, aber mit 2 Wasserstoffatomen weniger als ursprünglich. Für das Cinchonindibromid wird der Process in folgender Weise vor sich gehen: I.  $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + KOH = C_{19}H_{21}BrN_2O + KBr + H_2O$ ;



Die auf diese Weise gebildeten wasserstoffärmeren Alkaloide — die Dehydroverbindungen — nehmen alle 3 nur 2 Bromatome auf und bilden so Verbindungen, die als Dibromsubstitutionsproducte der ursprünglichen Alkaloide betrachtet werden müssen. — Comstock und Koenig haben gezeigt, dass Dehydrocinchonin 1 Mol. Bromwasserstoff aufnehmen kann, und dass Dibromcinchonin zugleich aus dem ersteren abgeleitet werden kann. Die zwei davon abgeleiteten Verbindungen nennen sie Hydrobromdehydrocinchonin und Dibromdehydrocinchonin. In der vorliegenden Abhandlung wird behauptet, dass die erstere dieser beiden Verbindungen identisch ist mit dem vom Verf. hergestellten Monobromcinchonin. Ferner hat Verf. constatirt, dass Skalweit's Dibromcinchonidin, Galimard's Bibromcinchonidin und des Verf. Cinchonindibromid identisch sind und zugleich ein Additionsproduct darstellen. Verf. hat ca. 30 Verbindungen der Chinaalkaloide hergestellt und beschrieben; unter diesen sollen einige der wichtigsten erwähnt werden, und zwar: Cinchonindibromid, ( $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ ). Frühere Methoden zur Darstellung dieses Stoffes haben niedrige Ausbeute und unreine Producte ergeben. Nach dem Verfahren des Verf. werden die Stoffe ganz rein hergestellt, und zugleich wird eine sehr gute Ausbeute erzielt. 50 g Cinchonin werden bei 50—60° C. in 100 g 80-proc. Essigsäure und etwas mehr als der berechneten Menge 45-proc. Bromwasserstoffsäure (2 Mol. HBr) gelöst. Danach werden 2 Atome Brom allmählich, am Schlusse jedoch recht schnell, zugegeben. Ist die Lösung gefärbt, so wird sie mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure entfärbt. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei, dem Bromhydrat. Aus letzterem wird das freie Alkaloid durch Zusatz reichlicher Mengen von Natronlauge in wässriger Lösung hergestellt. Setzt man zu einer Lösung von Cinchonindibromidbromhydrat in Wasser etwas Brom, jedoch nicht mehr als 2 Atome, so wird sich ein Perbromid ausscheiden, das sich beim Sieden wieder auflöst, indem gleichzeitig etwas Brom entweicht. Bei fortgesetztem Sieden wird die Lösung roth mit grüner Fluorescenz; giebt man einige Tropfen Brom hinzu, so verschwindet die Farbe, und durch Abkühlung entsteht ein geringer orange gefärbter Bodensatz, der leicht löslich in Weingeist ist. Diese weingeistige Lösung ist auch roth, zeigt aber im reflectirten Lichte eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Verf. kann die Substanz, die diese Reaction giebt, nicht definiren. — Monobromcinchoninoxalat, ( $C_{19}H_{21}BrN_2O$ )<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Dieses schön krystallinische Salz wird gebildet, wenn Monobromcinchonin und Oxalsäure in den berechneten Mengen in Weingeist aufgelöst und dann noch warm in Wasser gegossen werden. — Weiter werden besprochen: Cinchonindibromid,  $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ , wird ganz wie Cinchonindibromid hergestellt. — Dioxycinchonidin (Skalweit) existirt überhaupt nicht; der Stoff, der bei dem von ihm beschriebenen Process entstanden ist, muss vielmehr Dehydrocinchonin sein. — Monobromcinchonidin, ( $C_{19}H_{21}BrN_2O$ ). — Monobromcinchoninoxalat, ( $C_{19}H_{21}BrN_2O$ )<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. — Dehydrocinchonidin,  $C_{19}H_{20}N_2O$ . Das Dibromid wird 20 Std. mit 8—10 mal so viel absolutem Alkohol und 0,75—1 Th. Kaliumhydroxyd gekocht. Die Lösung wird warm mit Kohlensäure gefällt und Kaliumcarbonat und Bromkalium abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Knochenkohle erwärmt und der Weingeist abgedampft. Das Alkaloid scheidet sich als ein Krystallkuchen aus; um es ganz bromfrei zu erhalten, wurde es in normales Oxalat umgesetzt. — Dibromcinchonidinbromhydratperbromid,  $C_{19}H_{20}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$ . Dehydrocinchonidin wird in 10 Th. Essigsäure und dem doppelten Gewicht Bromwasserstoff gelöst, auf 60° C. erwärmt und etwas mehr Brom, als vom Alkaloid aufgenommen worden war, zugegeben. Beim Abkühlen entsteht ein schönes,

gelbes Perbromid. Dasselbe lässt sich leicht von den anderen, durch den Additionsprocess gebildeten Perbromiden scheiden und ist viel beständiger als z. B. Cinchonindibromidbromhydratperbromid; ferner haben sie verschiedene Krystallformen. — Dibromcinchonidin,  $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ , bildet prismatische Nadeln und schmilzt bei 186° C. — Chinindibromid,  $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$ . — Monobromcinchonin,  $C_{20}H_{23}BrN_2O_2$ , Schmelzp. 210° C. — Monobromcinchoninherapathit,  $4(C_{20}H_{23}BrN_2O_2) \cdot 3H_2SO_4 \cdot HJ \cdot J_4$ . — Dehydrocinchonin,  $C_{20}H_{22}N_2O_2$ , haben Comstock und Koenig versucht herzustellen, ohne dass es ihnen gelungen ist. Verf. hat es erhalten durch Sieden des Chinindibromids mit 5 Th. absolutem Alkohol und 1/2 Th. Kaliumhydroxyd 20 Std. am Rückflusskühler. Die warme Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, um Ueberschuss von Kalilauge zu fällen. Schmelzp. 184°. — Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können folgendermassen zusammengefasst werden: Es existirt für jedes der 3 Chinaalkaloide: 1. Ein Dibromadditionsproduct, und nur dieses Product wird durch directe Einwirkung von Brom auf das Alkaloid gebildet. 2. Ein Monobromsubstitutionsproduct, das gebildet wird, indem dem Dibromid 1 Mol. Bromwasserstoff entzogen wird, oder aber dadurch, dass 1 Mol. desselben zu dem vollständig entbromirten Dibromide, der „Dehydroverbindung“, addirt wird. 3. Eine Verbindung, die 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das ursprüngliche Alkaloid (z. B. Dehydrocinchonin), die gebildet wird, wenn dem Dibromid 2 Mol. Bromwasserstoff entzogen werden. 4. Ein Dibromsubstitutionsproduct, das nur aus den wasserstoffärmeren Verbindungen durch Addition von 2 Atomen Brom erhalten werden kann. (Videnskabskernes Selskabs Skrifter 1902. 6, 319.)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlor-*o*-benzoylbenzoesäure. Von L. Tétry. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 183.)

Ueber *p*-Nitrophenyl- $\alpha$ -picolyalkin und einige seiner Derivate. Von R. Knick. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1162.)

Ueber das  $\Delta^{1,2}$ -Dihydrotoluol und eine Modification der Wagner'schen Oxydationsregel. Von C. Harries. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1166.)

Ueber eine cyclische Ketotriose und ihre Ueberführung in Methyl-*o*-diketohexamethylen. Von C. Harries. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1176.)

Ueber einen neuen Beweis für die Constitution des künstlichen Heptenons. Von C. Harries. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1179.)

## 4. Analytische Chemie.

### Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Eisen.

Von H. Koch.

Die Trennung des Kupfers vom Eisen in kupferarmen Eisensorten gründet sich darauf, dass das Kupfer bei der Behandlung des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure ungelöst zurückbleibt. Es lassen sich daher in dieser Weise noch geringe Mengen Kupfer in dem unlöslichen Rückstande anreichern. Bei der Ausführung lässt man auf 100 g Stahlspähne 200 ccm verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und fügt, sobald die Reaction beendet ist, unter Erwärmen abermals 200 ccm Schwefelsäure derselben Stärke hinzu. Um die Krystallisation der Sulfate zu vermeiden, wird der Lösung 1/2 l Wasser hinzugesetzt; alsdann wird der unlösliche Rückstand abfiltrirt und nach dem Trocknen und Glühen in einem Porzellantiegel von ca. 100 ccm Inhalt in einigen ccm rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit je 20 ccm Wasser und chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf, filtrirt die Lösung und bringt sie mit Wasser auf 120 ccm. Nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Oxalsäurelösung wird die Flüssigkeit der Elektrolyse unterworfen, wobei die Stromstärke 0,06 V., die Stromdichte 0,094 A. auf 1 qdm beträgt. Bei der Kupferbestimmung im grauen kohlenstoffreicheren Roheisen genügt die Behandlung mit 400 ccm Schwefelsäure nicht, um alles Eisen zu lösen, da dasselbe zum Theil von der graphitartigen Kohle eingehüllt wird. Man muss daher den in Schwefelsäure unlöslichen Theil nach erfolgter Filtration in das Becherglas zurückspritzen und noch ein Mal mit 200 ccm Schwefelsäure von 30° Bé. behandeln, d. h. ca. 1/2 Std. erhitzen. Die weitere Behandlung des unlöslichen Rückstandes erfolgt in der oben angeführten Weise. Wird statt Schwefelsäure Salzsäure verwendet, so erhält man ganz unbrauchbare Resultate, da hierbei ein Theil des Kupfers mit dem Eisen in Lösung geht. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 105) st

### Die Einwirkung

### von Natriumsuperoxyd auf die Metalle des Platinerzes.

Von Leidié und Quenessen.

In Folge zahlreicher Versuche sind die Verf. bei der Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf das Platinerz bei beginnender Rothgluth stehen geblieben, um die Metalle des Platinerzes zu bestimmen. Das Metall muss als sehr feines Feilpulver oder als Schwamm benutzt werden. Es wird mit dem 5—6-fachen Gewicht Natriumsuperoxyd vermischt und das Gemisch in einem Nickelgefäss über einem Gasbrenner von schwacher Intensität gelinde erhitzt. Die Masse schwärzt sich, danach wird sie breiartig. Man zerreibt sie mit einem Nickelspatel, hierauf setzt man

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 119.

das gelinde Erhitzen fort, bis das Gemisch halbflüssig wird. Man lässt es am Boden des Gefässes absitzen und nimmt letzteres von der Flamme fort. Das Gefäss wird dann in eine Schale gestellt und mit einem Trichter bedeckt. Man giesst 10—12 mal so viel Wasser dem Gewichte nach zu, als man Superoxyd verwendet hat. Hierbei ist vorsichtiges Arbeiten erforderlich, denn die Temperatur steigt, und es entwickelt sich viel Sauerstoff aus dem überschüssigen Superoxyd. Das Gemisch giesst man in ein enges Probirglas und lässt es ruhig stehen. Den klaren Theil decantirt man zuerst ab, danach giebt man, da das Gemisch noch sehr alkalisch ist, etwas Wasser zum Niederschlag und giesst es auf ein Filter. Bei dieser Operation oxydirt sich nicht nur das Metall, mit welchem man arbeitet, sondern auch ein Theil des Nickels von dem zur Operation verwendeten Gefässe. Das Nickeloxyd lässt sich aber stets leicht entfernen: entweder ist das Oxyd oder das Alkalisalz des Platinmetalles in Wasser löslich oder darin unlöslich. Im ersteren Falle geht es in Lösung und wird, da das Nickeloxyd vollkommen unlöslich ist, durch Filtration getrennt; im zweiten Falle bleibt es mit dem Nickeloxyd auf dem Filter, dann aber kann das letztere leicht nach der Nitrit-Methode Leidié's entfernt werden, da das Nickel als Carbonat gefällt wird, das Platinmetall als Doppelalkalinitrit gelöst bleibt. — Nach dem Trennungsverfahren mit Natriumsuperoxyd wird Osmium ganz und gar in Natriumosmiat,  $\text{OsO}_2(\text{ONa})_2$ , übergeführt, welches sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Ruthenium verwandelt sich gänzlich in Natriumperrhutenat,  $\text{RuO}_3(\text{ONa})$ , welches in Berührung mit Wasser Ruthenat,  $\text{RuO}_2(\text{ONa})_2$ , giebt. Dieses löst sich in Wasser orangefarben. Palladium geht in ein in Wasser mit gelber Farbe lösliches Alkalipalladiat über. Iridium giebt die Verbindung, welche man basisches Iridiat zu nennen pflegt,  $\text{IrO}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O}$ . Dasselbe ist in Wasser mit blauer Farbe löslich. Platin liefert in Wasser unlösliches Natriumplatinat; es bleibt mit dem Nickeloxyd auf dem Filter zurück. Rhodium setzt sich theilweise in das Bioxyd  $\text{RhO}_2$  um und theilweise in das Sesquioxid. Die erhaltenen einzelnen Metalllösungen werden entweder mit Chlor oder Salzsäure weiter behandelt, um die Metalle selbst zu identificiren. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 179.)

### Unmittelbare Analyse des Polei-Oeles.

Von L. Tétry.

Verf. hat Polei-Oel von Schimmel & Co. der fractionirten Destillation im Vacuum bei einem Drucke von 20 mm unterworfen und 3 Fractionen erhalten: 1. Eine ziemlich grosse Menge, die unter  $105^\circ$  siedete; 2. eine geringere Fraction von  $105$ — $110^\circ$  und 3. die Hauptfraction, welche von  $110$ — $112^\circ$  siedete und das Rohpulegon darstellte. Es bleibt ein oberhalb  $112^\circ$  siedender unbedeutender Rückstand. Den Nachweis des Menthols im Rohpulegon hat Verf. auf zweierlei Weise geführt, indem er 1. das Menthol in das leicht vom Pulegon zu trennende Benzoat durch Destillation im Vacuum überführte, und 2., indem er das Pulegon und die dasselbe etwa begleitenden Ketone in Oxime umwandelte, deren Siedepunkte natürlich höher sind, diese Oxime durch Destillation im Vacuum trennte und das Menthol in der flüchtigsten Fraction aufsuchte. Aus der Untersuchung der Fraction  $110$ — $112^\circ$  unter 20 mm vom Polei-Oel ergibt sich, dass dasselbe Pulegon, Menthol, dessen Menge Verf. auf ca. 10 Proc. schätzt, und vielleicht  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Isopulegon enthält. Die übrigen Fractionen des Polei-Oeles wurden 3 Mal der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Verf. erhielt dabei eine ziemlich bedeutende Fraction vom Siedepunkt  $60$ — $90^\circ$  unter 20 mm und eine zweite Fraction, welche zwischen  $90$  und  $110^\circ$  unter demselben Drucke übergang. Die Analyse der letzteren Fraction zeigt, dass das Polei-Oel ausser Menthol Menthon enthält. Ausserdem nimmt Verf. an, dass in der unter  $90^\circ$  siedenden Fraction geringe Mengen Terpene vorhanden sind. (Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 186.)

### Rohrzuckerbestimmung in stärkezuckerhaltigen Fruchtconserven.

Von Schrefeld.

Die amtliche Methode der „Ausführungs-Bestimmungen“ von 1896 ist ungenau, da das Reductionsvermögen des invertirten Rohrzuckers durch den Stärkezucker wesentlich, und zwar nach dessen Beschaffenheit wechselnd, beeinflusst wird. Man hat daher in solchen Fällen die optische Inversionsmethode anzuwenden. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 204.)

### Reinheit des Rübensaftes nach Krause.

Von Hartmann.

Die in Darmagen durch 7 Wochen sorgfältigst durchgeführten Versuche ergaben, dass die Polarisationen bei der Heisswasser- und bei Krause's Digestion im Gesamtdurchschnitte fast genau übereinstimmen, und dass die Reinheiten des Krause'schen Saftes denen des im Grossen gewonnenen Diffusionsaftes in gleichem Sinne, wenn auch nicht stets in gleichem Verhältnisse folgen, so dass sich im Mittel ein Betrag von etwa 2,6 als reinigende Wirkung des Diffusionsvorganges ergibt. Für die Fabrikation selbst ist die Kenntniss der Reinheit des Rübensaftes nicht ausschlaggebend, wohl aber für Samenzüchtungen, Anbauversuche etc., und für solche Fälle ist daher die Methode von hohem Werthe. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 627.)

### Alkalität der Rohrzucker.

Von Herberger.

Verf. bespricht abermals die Schwierigkeiten, die er bei solchen Bestimmungen beobachtet hat, und wendet sich gegen den Gebrauch des Phenolphthaleins als Indicator, da dieses die Resultate fälsche. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 580.)

Die sachlichen Angaben des Verf. zeigen, dass ihm die ausgedehnte Literatur über diesen Gegenstand wenig bekannt ist, indem er Dinge neu entdeckt zu haben glaubt, die längst entdeckt und beschrieben sind; logisch bewegt er sich in einem „circulus vitiosus“, indem er nämlich das zu Beweisende stets voraussetzt, d. h. ohne Weiteres annimmt, dass Alles, was mit Lackmus oder Rosolsäure alkalisch reagirt, auch alkalisch ist, daher dann, sobald Phenolphthalein saure Reaction anzeigt, die Schuld und der Fehler allemal bei diesem liegen muss!

### Alkalität der Rohrzucker.

Von Claassen.

Verf. constatirt abermals, dass die wahren Interessen sowohl der Raffinerien wie der Rohrzuckerfabriken die Herstellung phenolphthalein-alkalischer Rohrzucker verlangen, da nur solche Zucker wirklich alkalisch sind, d. h. bei längerem Erwärmen ihrer Lösungen (z. B. 2 Std. im Wasserbade) keinen Invertzucker bilden; Lackmus und Rosolsäure sind zur Beurtheilung unbrauchbar. Herberger's Angaben zeugen von Unkenntniss der Arbeiten Seyffart's (1890), Claassen's (1894), Degener's (1897), Jesser's (1894), Herzfeld's (1901) etc. — Ob die jetzige Untersuchungsmethode schon völlig genügt, muss erst weitere Erfahrung zeigen. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 602.)

### Alkalität der Rohrzucker.

Von Komoll.

Verf. wirft ebenfalls Herberger Unwissenheit vor und wendet sich noch besonders gegen dessen Ausführungen, so weit diese darauf hinauslaufen, jene Handels-Chemiker, die alle Zucker „alkalisch“ finden, als „tüchtige“, und die, die oft „sauer“ attestiren, als unzuverlässige „Handwerker“ hinzustellen! (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 602.)

Im Sinne solcher Logik findet man auch jene Handels-Chemiker, die die höchsten Polarisationen von Zuckermustern ermittelt haben, als die „besten“, jene, die die niedrigsten fanden, als die „schlechtesten“ bezeichnet!

### Alkalität der Rohrzucker.

Von Hulwa.

Namens einer Commission der schlesischen Fabriken theilt Hulwa mit, dass auch die verbesserte Phenolphthalein-Methode noch mangelhaft und zu Irrthümern Anlass gebend sei; auch geht die so constatirte Alkalität nach längerem Lagern leicht verloren. Die Commission empfiehlt daher, die Alkalitätsbestimmung wieder abzuschaffen. — Herzfeld kann Hulwa nicht zustimmen, macht auch auf die Wichtigkeit der Art, wie Rohrzucker gelagert wird, für Erhaltung der Alkalität aufmerksam. Lauterbach's Ansicht, dass alkalische Zucker durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft sauer werden, fand er nicht bestätigt; die Differenzen bei vorherigem Erhitzen der wässrigen Lösungen werden durch Alkali bedingt, das das Wasser aus Gläsern, Schalen etc. beim Kochen aufnimmt, und das dann die erhitzte Lösung alkalisch erscheinen lässt. Ziemlich stark saure Zucker reagiren alkalisch, wenn man sie mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Kalilauge nach Vorschrift auf dem Dampfbade erhitzt; der Vorgang hierbei bleibt noch aufzuklären. — Rössiger glaubt, das „neutrale Wasser“ reagire oft sauer, indem es Kohlensäure aus der Luft aufnehme, in der oft viele Gasflammen brennen etc. Wenn die Raffinerien alkalischen Zucker verlangen, so sollen sie ihm etwas Kalk zusetzen (!! D. Ref.). (D. Zuckerind. 1902. 27, 562.)

Die Haltbarkeit und Aufbewahrung der maassanalytischen Lösungen für Jodometrie. Von O. Schmatolla. (Apoth.-Ztg. 1902. 17, 248.)

Eiweissbestimmung im ikterischen Harn. Von M. Bernard. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 286.)

Ueber das Jodeosin als Indicator der titrimetrischen Sättigungsanalyse. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 390.)

Ueber die Temperatur-Reaction von Oelen mit Schwefelsäure. — Maumené's Prüfung. Von H. C. Sherman, J. L. Danziger und L. Kohnstamm. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 266.)

## 5. Nahrungsmittel-Chemie.

### Zur Beurtheilung der Vollmilch.

Von B. Bischoff.

Verf. hat bezüglich der Zuverlässigkeit der Fettbestimmungsmethode nach Gerber eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen angestellt, deren Resultate er mittheilt. Es geht daraus hervor, dass besagtes Verfahren durchaus zuverlässige Resultate liefert, während es hinsichtlich der leichten und schnellen Ausführung anderen Verfahren bedeutend überlegen ist. — Verf. prüfte ferner die zum Nachweise der Verwässerung (nitratthaltiges Wasser) angegebenen Methoden von Soxhlet mit Diphenylamin und von Fritzmann mit Formalin hinsichtlich ihrer Schärfe mit folgendem Ergebnisse:

5) Siehe D. Zuckerind. 1902. 27, 561.

1 l Milch enthält KNO <sub>3</sub> g	Diphenylamin	Formalinprobe	
		durch Mischen	Ringreaction
0,05	intensiver blauer Ring	intens. violette Färbung	intensiver violetter Ring
0,025	desgl.	desgl.	desgl.
0,01	deutlich	deutlich	deutlich
0,005	desgl.	desgl.	desgl.
0,0025	deutlich	schmutzige Färbung	deutlich
0,001	—	—	—

(Apoth.-Ztg. 1902. 17, 240.)

### Ueber den monatlichen Durchschnitt des Fettgehaltes der Milch einzelner Viehstände in der Schweiz.

Von F. Schaffer.

Nach den Untersuchungen und Feststellungen des Verf. ergibt sich aus mehr als 100000 Untersuchungen, dass sich bei dieser enormen Zahl kein Fall gefunden hat, in welchem der monatliche Durchschnitt des Fettgehaltes der Mischmilch von drei und mehr Kühen weniger als 3 Proc. betrug. Die Forderung des Schweizerischen Lebensmittelbuches, dass eine frische Mischmilch mindestens 3 Proc. Fett enthalte, ist somit berechtigt. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 138.)

### Ueber pulverförmige Milch.

Von M. Ekenberg.

Die Herstellung von Milch in Pulverform hat bis jetzt die Unannehmlichkeit gehabt, dass das Casein in schwer- oder unlösliches Paracasein umgewandelt wird, was bewirkt wird, dass der Milchzucker und die Salze sich nur schwer wieder auflösen lassen, wenn das Pulver auf's Neue in Milch umgewandelt werden soll. Verf. hat indessen eine Methode aufgefunden und einen Apparat konstruirt, mittels dessen er diese Uebelstände vermeiden kann. Den Apparat nennt er „einen continuirlichen Excicator“, dessen Einrichtung jedoch nicht näher beschrieben wird. Bei einer Temperatur, die 40° C. nicht übersteigt, kann hier die Milch zur Trockne eingedampft werden, ohne dieses Abdampfen im Vacuum vorzunehmen. Das erhaltene Milchpulver ist fein wie Mehl und zugleich wird der Geschmack und der Geruch der Milch so vollständig erhalten, dass man beurtheilen kann, ob die Milch pasteurisirt oder gekocht gewesen ist. Will man wieder Milch aus dem Pulver herstellen, so giebt man Wasser dazu und erwärmt auf 60—70° C., d. h. auf eine Temperatur, die den Schmelzpunkt des Butterfettes übersteigt; nach dem Abkühlen kann die Milch nun ganz wie gewöhnliche Milch, ja selbst mit Lab behandelt werden. Bei einer besonderen Behandlungsweise ist es ferner dem Verf. gelungen zu verhindern, dass das Pulver beim Aufbewahren in die unlösliche Modification übergeht, es wird nicht sauer und widersteht sehr gut der Einwirkung von Bakterien und Schimmelpilzen, sowie feuchter Luft und Temperaturerhöhungen. 10 l Milch geben ca. 1 kg Milchpulver zum Preise von 75—80 Pf. — Der Apparat ist bequem zu bedienen und kann leicht 10000 l Milch täglich behandeln. Eine Analyse des Pulvers aus abgerahmter Milch hat folgendes Ergebnis geliefert: 36 Proc. Eiweissstoffe, 49 Proc. Milchzucker, 1 Proc. Fett (bis 30 Proc. bei Vollmilch), 7,5 Proc. Salze, 6,5 Proc. Wasser. (Schwed. Tekn. Tidsskrift 1902. 32, 39.)

## 6. Agricultur-Chemie.

### Einfluss der Düngung auf die Rübenblätter.

Von Meyer.

Mengen und Trockensubstanz-Gehalte der Blätter, deren Gewicht bis 465 Mtr.-Ctr. auf 1 ha ansteigt, sind in den letzten Jahren constant höher geworden. Im Mittel entziehen die Blätter von je 1 ha dem Boden 100 kg Stickstoff, 27 kg Phosphorsäure und 117 kg Kali, sie besitzen also einen sehr hohen Dung- und einen ebensolchen Futter-Werth, namentlich in getrocknetem Zustande. (Blätt. f. Rübenbau 1902. 9, 101.)

### Rüben-Wurzelbrand.

Von Linhart.

Entgegen Kudelka ist Verf. der Ansicht, dass die Prüfung des Rübensamens auf Gesundheit und auf die Gegenwart von Mikroben, sowie das Beizen und Schälen des Samens von erheblichem praktischen Werthe sind, namentlich für Länder mit weniger günstigen Vegetationsbedingungen, z. B. Ungarn, oder für solche, die viele inficirte und daher der Entwicklung der Pflanzen ohnehin ungünstige Böden besitzen. (Blätt. f. Rübenbau 1902. 9, 99.)

### Zusammensetzung der reifenden Rube.

Von Andrlík, Stanek und Urban.

Die Verf. verfolgten die während des Reifens eintretenden Veränderungen der Mengen aller wichtigen Bestandtheile in ihren verschiedenen Formen, und zwar an Blättern, Blattstielen und Wurzeln. Auf das riesige, mit ungeheuerem Fleisse gewonnene Zahlenmaterial kann an dieser Stelle nur verwiesen werden. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 343.)

### Werth der Rübenköpfe.

Von Lindet.

Verf. beobachtete, dass diese Köpfe, wenn man sie vom Boden, der sie bedeckt, befreit, nach einiger Zeit erheblich an Zucker zu- und an

Salzgehalt abnehmen, so dass Wurzel und Kopf ganz oder fast ganz gleichwerthig werden. Die Erscheinung soll weiter verfolgt werden. (Journ. fabr. sucre 1902. 43, 15.)

### Ueber Torfmehl-Melassefutter.

Von Herzfeld, Schrefeld und Stiepel.

Die ausführlichen Versuche der Verf. ergeben, dass Torf schwache antiseptische und Nichtzucker absorbirende, daher geschmackverbessernde Eigenschaften besitzt. Verwendet man alkalische Melassen zur Bereitung des Torfmelassefutters, so ist dieses völlig haltbar, auch leidet die Haltbarkeit nicht durch längeres Erhitzen (das jedoch den Invertzuckergehalt vermehrt) und auch nicht durch einen Wassergehalt von über 25 Proc. (bis 38 Proc.). Die gegen dieses Futtermittel in jüngster Zeit gerichteten Angriffe sind also sicherlich nicht so berechtigt, wie man anzunehmen pflegt. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 207.)

### Ueber die Melasse aus Arbusen.

Die Cultur der Arbusen in Südrussland ist sehr ergiebig. Von einer Dessjätine werden 1000—3000 Pud (etwa 7000—10000 Stück) geerntet. Aus dem Fleisch der Arbusen wird ein Product hergestellt, das von der örtlichen Bevölkerung in bedeutenden Mengen consumirt wird. Das Fleisch wird in Eisenkesseln über freiem Feuer gekocht und der Saft mittels Siebe von dem Fleisch und den Kernen getrennt und als Sirup aufbewahrt. Er ist schwarz und kostet am Orte 1,50—1,60 Rbl. Im Astrachanschen Gouvernement wird das Einkochen in Kupfergefäßen ausgeführt, wobei ein gelber Sirup erhalten wird, der 2—3 Rbl. pro 1 Pud kostet. Der Saft hat je nach der Gegend und dem Jahr 5½ bis 7° Bé. Nach der Analyse von M. Popow beträgt das Essbare der Arbuse etwa 2/3, und dieses enthält 94,96 Proc. Wasser und 5,04 Proc. feste Substanz. Die feste Substanz enthält: Stickstoffsubstanz 0,67, Traubenzucker 3,67, Rohrzucker 0,46, Schleimsubstanz 0,05, Fett 0,06, Cellulose 0,1 und Asche 0,28 Proc. Wird der Ertrag von 1500 Pud pro 1 Dessjätine und der Gehalt des daraus gewonnenen Saftes (1000 Pud) mit 6 Proc. Zucker gerechnet, so werden 70 Pud Melasse pro 1 Dessjätine erhalten. Somit muss die Cultur der Arbuse als nicht unvortheilhaft erscheinen. Wird der Saft gehörig durch Kohle und Filtration gereinigt, so lässt er sich zu verschiedenen Zwecken, Confitüren etc., gebrauchen. Die Schale der Arbuse kann als Viehfutter dienen, während aus den Kernen, die 25 Proc. Oel enthalten, Oel gepresst werden kann. Das Oel ist hell gelblich, dem Nussöl im Geschmack ähnlich und stark trocknend, wird daher zu feineren Firnissen benutzt. (Technolog 1902. 5, [I], 2.)

Zuckerrohrbau in Martinique. (Journ. fabr. sucre 1902. 43, 15.)

Winke für Rübensamen-Kleinzüchter. Von Bartos. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902. 26, 386.)

Rohrzuckerbau auf Formosa. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 138.)

## 7. Pharmacie. Pharmakognosie.

### Ueber die Bestimmung der Alkaloide in der Chinarinde und ihren Präparaten.

Von Ferd. de Myttenaere.

Verf. hat die Bestimmungsmethoden der holländischen Pharmakopöe von 1890, der schweizerischen von 1893, der deutschen von 1900, der italienischen von 1892, der österreichischen von 1893 und der englischen von 1898 nachgeprüft, sowie eine Methode, welche für die neue belgische Pharmakopöe provisorisch aufgestellt ist. Sie sind aber alle mehr oder weniger ungenügend. Folgendes, vom Verf. in Vorschlag gebrachte Verfahren hat bei der Bestimmung der Alkaloide in der Chinarinde befriedigende Resultate ergeben. 7 g fein gepulverte Chinarinde (Sieb XXX der belgischen Pharmakopöe, mit 30 Maschen auf 1 cm Länge) werden in einen Kolben von 200 ccm Inhalt gebracht, wozu 140 g Chloroform und 10 ccm 10-proc. Ammoniak hinzugefügt werden. Man lässt 3 Std. lang stehen, indem man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Danach giebt man 3 g Traganthgummi und 20 ccm destillirtes Wasser hinzu, worauf man kräftig umschüttelt, und zum Schluss durch drehende Bewegung des Kolbens das Zusammenballen der gebildeten festen Masse und die Abscheidung des Chloroforms beschleunigt. Man lässt 1 Std. zum Absitzen des Niederschlages stehen, filtrirt dann rasch 100 g der Chloroformlösung ab, destillirt das Chloroform ab und trocknet den Alkaloidrückstand auf dem Wasserbade. Dieser Rückstand wird in der kleinsten Menge Chloroform, die zur Lösung nöthig ist, wieder gelöst und die so erhaltene Lösung in einen Scheidetrichter gegossen, in welchem sich 15 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure befinden. Man spült das Gefäß 2 Mal mit 5 ccm Chloroform nach, danach ein drittes Mal mit einer genügenden Menge Aether, damit das Chloroformäthergemisch obenauf schwimmt. Man schüttelt lebhaft 5 Min. lang, filtrirt dann die saure Lösung durch ein angefeuchtetes Filter und wäscht 3 Mal die ätherische Flüssigkeit mit je 10 ccm destillirtem Wasser. Das Filter wird nochmals gewaschen, worauf man den Ueberschuss der Säure mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Hämatoxilin als Indicator titirt. Die Anzahl ccm der verwendeten Salzsäure giebt, mit 0,0309 multiplicirt, den Titer für die Alkaloide pro 5 g Chinarinde. Man rechnet auf 100 g um, indem man die Feuchtigkeit des Pulvers berücksichtigt, wenn man versäumt hatte, dieselbe vorher zu

bestimmen. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Werthbestimmung der Chinatinctur, des trockenen und des flüssigen Extractes. Nur löst Verf. das trockene Extract erst in verdünntem Alkohol und dampft die so erhaltene Lösung auf Bimssteinpulver ab. Ebenso dampft Verf. die Tinctur und das flüssige Extract ab. Verf. stellt nachstehende Schlussfolgerungen auf: 1. Die Methoden zur Bestimmung der China-Alkaloide durch Schütteln mit einem Alkali als Fällungsmittel und einer geeigneten Extractionsflüssigkeit sind die am raschesten und am praktischsten ausführbaren. 2. Chloroform eignet sich allein als Extractionsflüssigkeit für die China-Alkaloide. 3. Ammoniak ist das beste Alkali zur Fällung. 4. Die Titrimethoden geben allein genaue Resultate. (Nach einges. Separat-Abdruck aus dem Bull. de l'Acad. roy. de médecine de Belg., Sitzung vom 25. Januar 1902.)  $\gamma$

### Tubocurare, Curin und Tubocurarin.

Von Fr. Plzák.

Verf. hat das von H. Vráz aus Amerika mitgebrachte, aus authentischer Quelle stammende Material untersucht. Dasselbe bestand aus einem braunen, nur mikroskopische Krystalle enthaltenden, in Bambusröhren sich befindenden Körper von muscheligen Bruch; der grösste Theil (80 Proc.) war in Wasser löslich. Man hat die Alkaloide nach der Methode von Böhm isolirt und hat so 3,6 Proc. von rohem amorphem Curin und aus den Mutterlaugen von diesen 3,2 Proc. Curarinhydrochlorid erhalten. Das rohe Curin wurde durch Krystallisation aus Benzol und Methylalkohol gereinigt, aus diesem krystallisirt das Curin in prismatischen, Methylalkohol enthaltenden Krystallen, die im Exsiccator in ein weisses Pulver zerfallen, Schmelzp. 211—212°. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen: 72,55 Proc. C, 6,78 Proc. H, 5,08 Proc. N. Curin ist eine tertiäre Base von der Formel:  $C_{18}H_{19}NO_3$  und giebt ein Jodmethylat  $C_{18}H_{19}NO_3CH_3J$ . Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links, und zwar ist in Chloroformlösung die spezifische Rotation  $[\alpha]_D^{20} = -213,31^\circ$ ,  $c = 2,2231$ . Man hat in der Verbindung eine Methoxyl- und eine Methylgruppe, beide an Stickstoff gebunden, und eine Hydroxylgruppe gefunden. Der trockenen Destillation über Kalk unterworfen, gab das Curin Carbazol, Ammoniak, Trimethylamin, Pyridin, Phenol und seine Homologen und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. In alkalischer Lösung oxydirt, spaltet das Curin seinen Stickstoff als Ammoniak bzw. Methylamin ab, welches durch Titration bestimmt wurde. Curarin ist ein amorphes Alkaloid; durch fractionirtes Niederschlagen der alkoholischen Lösung durch Aether und durch Entfärben mit Thierkohle wird es als ein weisses amorphes Product erhalten. Sein Platindoppelsalz gab folgende Zahlen: 42,76 Proc. C, 4,25 Proc. H, 19,58 Proc. Cl, 18,26 Proc. Pt, 2,54 Proc. N, welche zur Formel  $C_{19}H_{21}NO_7(HCl)_2PtCl_4$  führen. Die Lösung von Curarinchlorhydrat dreht das polarisirte Licht nach rechts. Die spezifische Rotation der wässrigen Lösung ist  $[\alpha]_D^{20} = 159,50^\circ$ ,  $c = 2,05$ . Man hat in Curarin eine an Stickstoff gebundene Methoxyl- und Methylimidgruppe gefunden und bewiesen. Durch Oxydation in saurer Lösung hat man wie bei dem Curin keine besonderen Resultate bekommen. Durch trockene Destillation über Kalk hat man Trimethylamin, Indol, Carbazol und Kresol erhalten. Aus diesen Producten kann man, wie auch bei dem Curin, auf eine Verwandtschaft mit Brucin und Strychnin schliessen. (Rozp. čes. Akademie 1901. 2, 18.)  $j$

Zur Receptur des Agurins. Von Zernik. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 286.)

Liquor Ferri albuminati Drees. Von Nadler. (Pharm. Ztg. 1902. 47, 286.)

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1902. 40, 393.)

Enthält Argemone Mexicana Morphin? Von J. O. Schlotterbeck. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>9)</sup>. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 238.)

## 8. Physiologische, medicinische Chemie.

### Anwendungen der

### Farbreaction des durch den Harn ausgeschiedenen Santonins.

Von Ed. Crouzel.

Bei der Prüfung des Harnes eines mit Santonin behandelten Kindes beobachtete Verf. die Entstehung einer Rothfärbung bei der Behandlung mit Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak). Im Verlaufe von weiteren Versuchen aber fand Verf., dass diese Farbreaction durch concentrirte Calciumhydroxydlösung noch empfindlicher ist. Calciumhydroxyd ruft sofort eine charakteristische carminrothe Färbung des santoninhalten Harnes hervor: es lässt sich 0,1 g Santonin in allem Harn, welcher während der nach der Einnahme des Santonins folgenden 60 Std. ausgeschieden wird, nachweisen. Direct in Wasser oder Harn gelöstes Santonin giebt aber diese Farbreaction mit Calciumhydroxyd nicht. Diese Farbreaction des im Inneren des Organismus veränderten und durch den Harn ausgeschiedenen Santonins hat nach Ansicht des Verf. ein doppeltes Interesse, sowohl in urologischer als auch in toxikologischer Hinsicht, man kann mit ihr beispielsweise die functionelle Durchlässigkeit der Nieren prüfen und eine Diagnose von Nierenkrankheiten stellen. (Répert. Pharm. 1902. 3. Sér. 14, 149.)  $\gamma$

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 334.

## Albargin bei der Behandlung der Gonorrhöe.

Von J. W. Malejew.

Auf Grund klinischer Beobachtungen kommt Verf. zu dem Schluss, dass das Albargin, eine Verbindung von salpetersaurem Silber mit Gelatose, die Schleimhaut des Harncanals nicht angreift und die starke, bakterienabtödtende Wirkung des Präparates auf die Gonococci die Secretion schnell aufhebt. (Wojenno medizinski journal 1902. 80, 858.)  $a$

## Methylenblau bei der Behandlung der Malaria.

Von S. J. Iwanow.

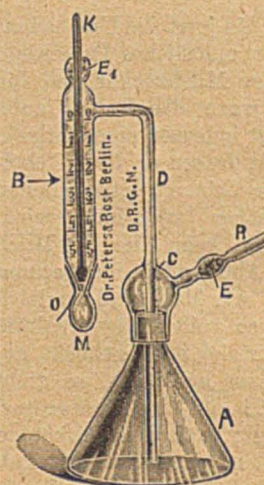
Verf. ist der Meinung, dass das Methylenblau bei der Behandlung der Malaria nicht im Stande ist, das Chinin zu ersetzen, und ersteres nur in besonderen Fällen versucht werden sollte, wie bei Idiosynkrasie, Schwangerschaft etc. (Wojenno medizinski journal 1902. 80, 842.)  $a$

Einiges über die Assimilationsenergie der Pflanzen. Von Th. Bokorny. (Pharm. Central-H. 1902. 43, 201.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Abfüllbürette für sterile Flüssigkeiten.

Von Stanislaus Epstein.



Auf einen Erlenmeyer-Kolben A ist ein Helm C mit 2 Oeffnungen aufgeschliffen, eine für ein seitliches Rohr R, welches einen Wattlepfropfen tragend, direct mit der Aussenluft communicirt, während durch die zweite das eingeschmolzene Rohr D hindurchgeht. Dieses ist gebogen und trägt eine Bürette B, welche durch den Glasstab K bei N ventilartig verschliessbar ist. Auf den unteren Theil dieser Bürette ist das zum Schutz gegen Infection dienende Gefäß M aufgeschliffen. Bei E befindet sich ein Wattlepfropfen. Durch Blasen bei R wird die sterile Flüssigkeit aus A in die Bürette getrieben, und sie kann dann aus dieser durch Heben oder Drehen von K in beliebiger Menge entleert werden. Um den beim Ansetzen von M entstehenden Ueberdruck auszugleichen, hat dieses Gefäß bei O ein winziges Loch. Der Apparat wird von Dr. Peters & Rost in Berlin hergestellt. (Centralbl. Bakteriolog. 1902. 31, 335.)  $sp$

### Vergleichende Untersuchung einiger in den letzten Jahren für den Brauereibetrieb empfohlener Desinfectionsmittel.

Von H. Will.

Den mannigfachen, seit alter Zeit in der Praxis des Brauereibetriebes erprobten Desinfectionsmitteln, wie gebrannter Kalk, Chlorkalk, doppelt-schwefligsaurem Kalk und schweflige Säure, hat die chemische Industrie eine Reihe von neuen Präparaten (meist organische Verbindungen) zugefügt. Verf. unternahm es, von solchen Desinfectionsmitteln den Werth festzustellen, und zwar in Bezug auf ihre keimtödtende und auch ihre entwicklungshemmende Kraft. Untersucht wurden folgende Präparate: Antinonin, Mikrosol, Antigermin, Afral, Mycelicid und Antiformin, ausserdem noch das in Wasser kaum lösliche Avenarius-Carbolineum auf ihre entwicklungshemmende Kraft. Da für die Praxis meist 2- bis 5-proc. Lösungen der Präparate empfohlen werden, so wurden bei den vergleichenden Untersuchungen die betreffenden Präparate in diesen Concentrationen angewendet. Als Versuchshefen dienten ober- und untergährige Bierhefen, sowie wilde Hefen. Wenn die untersuchten Präparate nur unter Berücksichtigung ihrer entwicklungshemmenden und keimtödtenden Kraft bewerthet werden, ergibt sich folgende Reihe: Antiformin, Antigermin, Mikrosol, Antinonin, Carbolineum, Afral und Mycelicid. Das Antiformin ist jedenfalls ein souveränes Mittel für Geräthschaften, um so mehr als es den Bierstein auflöst. Als desinfectirender Wandanstrich kann es jedoch nicht in Betracht kommen. Von den hierzu empfohlenen Präparaten gehört jedenfalls das Antigermin mit zu den besten und ist dem Mikrosol mindestens ebenbürtig. Das Antinonin und Carbolineum leisten ebenfalls sehr gute Dienste, jedoch kann letzteres wegen seines intensiven Geruches nur eine beschränkte Anwendung finden. Sein Wirkungskreis liegt hauptsächlich auf dem Gebiete der Holzconservirung, auf welchem es allerdings mit dem Antigermin, Mikrosol und Antinonin rivalisiren muss. Das Afral ist minderwerthig, das Mycelicid als Desinfectionsmittel werthlos. (Ztschr. ges. Brauw. 1902. 25, 113.)  $q$

### Beitrag zur Lehre von den Syphilisbacillen.

Von Max Joseph und Piorkowski.

Dem natürlichen Infectionsmodus folgend, haben die Verf. Sperma von Syphilitikern auf normale Placenta übertragen und so kleine thautropfenartige Colonien erhalten. Dieselben bestanden aus plumpen, meist an einem Ende kölbchenartig verdickten, sehr häufig körnerartig degenerirten Stäbchen, auffallend durch staketenartige Lagerung, 4—8  $\mu$  lang und 0,2—0,3  $\mu$  dick. Sie sind gut färbbar, am besten mit verdünntem Carbofuchsin und Gentianaviolett. Einmal in der angegebenen

Weise aus den Spermatozoen gezüchtet, lassen sie sich auf schräg erstarrtem Agar, am besten auf Harnagar und Blutserum, weiter züchten. Das Wachstum wird bei wiederholten derartigen Uebertragungen auf gewöhnlichen Agar bald kümmerlich, auf Blutserum aber auch dann wieder normal. An den Polen lassen sich metachromatische Körperchen sichtbar machen. Der Bacillus liess sich aus allen bisher untersuchten Fällen von noch frischer Syphilis züchten, niemals bei normalen Personen oder bei alten, nicht mehr infectiösen Syphilisfällen. Er scheint an die Spermatozoen gebunden, denn in einem Falle mit Azoospermie fand er sich wohl im Blute, nicht aber im Sperma. Auch gelingt die Züchtung nicht mehr nach dem Absterben der Spermatozoen. Weitere Beweise für die spezifische Natur liessen sich bisher nicht erbringen, denn Uebertragung auf Thiere gelang ebenso wenig wie bisher mit syphilitischen Gewebstheilen, und ein spezifisches Agglutinationsvermögen ist nicht zu beobachten, da der Mikrobe Autoagglutination zeigt, die schon durch normales Blutserum erheblich gesteigert wird. (Berl. klin. Wochenschr. 1902. 39, 257, 282.)

sp

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Die Lagerungsverhältnisse einiger Glieder der nordböhmischen Braunkohlenablagerungen.

Von Hibsich.

Bei Durchforschung der Braunkohlenablagerungen im böhmischen Mittelgebirge stellt Verf. das Alter der tertiären Ablagerungen im Teplitzer Becken fest und zeigt, dass die Kohlen im Revier von Komotau-Brüx-Dux-Teplitz vorbasaltisch, höchstens innerbasaltisch sind und dem Oligocän angehören, dessen unterer Abtheilung sie zuzuzählen sind. Dem Miocän sind im Teplitzer Becken mit Sicherheit nur die Süsswasserkalke von Tuchorschitz und Kolosoruk und die Bittersalz führenden Mergel von Püllna, Saidschütz und Sedlitz zuzurechnen. Erst im Falkenauerger Becken sind noch basaltische Braunkohlenablagerungen vorhanden. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 149.)

"

### Das Erdölvorkommen im nordwestlichen Deutschland.

Von J. H. Sachse.

Das nordwestliche Erdölvorkommen liefert jetzt täglich gegen 80 000 kg Erdöl; dasselbe soll bei weiterem Aufschluss sehr günstige Aussichten bieten. Die Erdölzone zieht sich in der grossen hannoverschen Mulde, die durch Wesergebirge und Tentoburger Wald begrenzt ist, in einer Längenerstreckung von rund 150 km, im Osten bei Braunschweig beginnend bis nach Verden a. Aller, parallel dem Streichen der einschliessenden Gebirgszüge, ununterbrochen hin. Die Fundpunkte liegen fast sämmtlich auf einer von Nordwest nach Südost gezogenen Linie, Endpunkt im Nordosten ist Verden; dann folgen nach Südosten Wietze und Steinförde, Hänigsen bei Burgdorf und das Oelgebiet bei Edemissen, in dessen Gebiet Oelheim liegt, das südöstlichste Ende liegt bei Braunschweig. Parallel zur Hauptlinie läuft südlich noch eine Oelzone (Oberg, Oelsburg, Sehnde), ebenso nördlich bei Hölle zwischen Melldorf und Heide in Holstein. Geologisch fällt die Oelzone in eine grosse Einsenkungsmulde, gebildet aus Devon, Carbon, Silur, in der die jüngeren Formationen ablagern konnten und vor der zerstörenden Wirkung der Diluvialzeit geschützt blieben. Das Oel finden wir hier auch nicht auf primärer, sondern auf sekundärer, tertiärer Lagerstätte. Erst nach den Erfolgen in Wietze ist die nordwestliche Petroleum-Industrie wieder in Aufschwung gekommen. Ein grösserer Aufschwung ist noch zu erwarten, wenn zahlreiche Bohrungen in noch grössere Tiefen unternommen sind. Bei 150—170 m wird ein dickes schwarzes Oel erbohrt, bei 250 m Tiefe ein bedeutend leichteres. Die Production von Wietze allein beträgt täglich 450—500 Barrels. Verf. giebt eine geschichtliche Entwicklung der Oelindustrie in jener Gegend und beschreibt die einzelnen Vorkommen. Die Gewinnung des Oeles geschieht allgemein durch Pumpen. Die Qualität der Oele ist verschieden, es kommen in der Hauptsache zwei Qualitäten in Betracht, das schwerere hat ein spec. Gewicht von 0,95 und giebt 0,5 Proc. Benzin, 12 Proc. Petroleum, 20 Proc. Spindelöl (0,89 spec. Gew.), 44 Proc. Maschinenöle (0,917—0,936) und 10 Proc. Goudron. Das leichtere ergab 6 Proc. Benzin, 34 Proc. Petroleum und 60 Proc. Petroleumrückstand. (Glückauf 1902. 38, 302.)

"

### Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.

Von G. Kraemer und A. Spilker.

Die Verf. haben eine grosse Anzahl von Mooren, Torfen und Schweelkohlen (Pyropissit) mit Benzol bezw. Toluol in der Wärme ausgezogen und die dabei erhaltenen Mengen Wachs, sowie in einigen von ihnen auch noch den Schwefel- und Stickstoffgehalt bestimmt. Ferner sind alle diese Stoffe mikroskopisch nach den darin enthaltenen Kieselalgen durchforscht worden, wobei sich herausstellte, dass die Zahl derselben keineswegs mit dem Wachsgehalte in Einklang zu bringen war, dieser vielmehr sich als unabhängig von jenen herausstellte. Der Wachsgehalt ist in den eigentlichen Mooren, welche vorwiegend aus Resten unter Wasser lebender Organismen zusammengesetzt sind, der grössere. In den Torfen ist er im Durchschnitt jedenfalls geringer als in den Mooren, und in diesen nimmt der Gehalt nach der Tiefe hin zu. Der Schwefel

findet sich in jeder der untersuchten Wachsorten, wenn auch in ausserordentlich wechselnden Mengen; seine Gegenwart ist auf die oxydirende Thätigkeit der Schwefelbakterien zurückzuführen, welche, gleichfalls marinen Ursprungs, die Algenvegetation stets zu begleiten scheinen. Das Wachs rührt nicht nur von der Thätigkeit der Kieselalgen her, sondern auch von anderen grünen Algen, von denen eine beträchtliche Anzahl (Ulotrichaceen, Phyllosporiaceen, Vaucheriaceen) als Wachsbildner anzusprechen sind. Die Verf. gehen dann weiter auf ihre Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung des Algenwachses ein und führen aus, dass das Erdwachs ein Durchgangsproduct vom Algenwachs zum Erdöl bildet, da die für das Algenwachs typischen Bestandtheile, Harz und Ester, noch in dem Erdwachs, wenn auch in minimalen Mengen, auffindbar sind. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1212.)

β

## 12. Technologie.

### Die fractionirte Destillation von rohen Naphthasäuren.

Von A. Lidow.

Die bei der Reinigung des Petroleums in grossen Mengen abfallenden Naphthasäuren finden in der Technik immer mehr Verwendung, z. B. zur Herstellung von Seife, Tränken von Eisenbahnschwellen, Darstellung von Alizarinöl und von grünen Malerfarben (Kupfersalzen der Naphthasäuren) etc. Die bei der Reinigung des Petroleums durch Alkali erhaltenen Abfälle werden zur Abscheidung der Naphthasäuren grösstentheils mit directem Dampf erhitzt, wobei sich eine Schicht von in der Seife gelösten Kohlenwasserstoffen abscheidet. Die Seifenlösung wird mit Säure zersetzt und die abgeschiedenen Naphthasäuren mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine Mischung der rohen Naphthasäuren hat das spec. Gewicht 0,950—0,980 und lässt sich ohne Zersetzung bis 360° C. destilliren. Je nach der Sorte der verarbeiteten Naphtha unterliegt auch die Zusammensetzung der Naphthasäuren Schwankungen. Ausser Naphthasäuren sind stets anwesend Kohlenwasserstoffe, Körper mit phenolartigem Charakter und andere Verbindungen. Der Säurecoefficient schwankt bei verschiedenen Mustern von 213,9—238,9, die Jodzahl von 1,4—3,9. Ein Muster vom spec. Gewicht 0,9567, der Säurezahl 213,9 und der Jodzahl 3,8 gab folgende Fractionen:

	Proc.	Säurezahl		Proc.	Säurezahl
I. 130—180° C.	6	24,0	V. 270—290° C.	15	262,0
II. 180—220° C.	6	73,0	VI. 290—320° C.	38	264,0
III. 220—250° C.	10	143,9	VII. 320—360° C.	10	270,0
IV. 250—270° C.	10	217,0	VIII. Zersetzungsproducte		107,0

Aus den Fractionen V—VII, welche die grösste Menge der Destillate ausmachen, berechnet Verf. eine Säure der Zusammensetzung  $C_{13}H_{24}O_2$ , oder ein Gemisch von mehreren Säuren mit mehr oder weniger Atomen Kohlenstoff, was wahrscheinlicher ist. (Westn. shir. weschtsch. 1902. 3, 50.)

### Uebertragung des Extractgehaltes von Malz nach K. Windisch in den Extractgehalt nach Balling.

Von O. Saare.

Der Extractgehalt des Malzes wird in den zymotechnischen Laboratorien in der Weise festgestellt, dass das spezifische Gewicht der Würze entweder bei 17,5° C. genommen wird und daraus ihr Extractgehalt nach der Balling'schen Tabelle abgelesen wird, oder bei 15° C. mit Benutzung der Extracttabelle nach K. Windisch (nach den Wiener Vereinbarungen). Es tritt so häufig die Frage auf, in welchem Verhältnisse die Extractgehalte nach K. Windisch zu denen von Balling stehen. Um eine Mittelzahl für den Unterschied zwischen Windisch-Zahlen und Balling-Zahlen zu erhalten, nahm Verf. eine Reihe von spezifischen Gewichtsbestimmungen von Malzwürzen bei diesen beiden Temperaturen vor und rechnete die erhaltenen mittleren Unterschiede auf den Extractgehalt im lufttrockenen Malze, sowie in der Malztrockensubstanz um. Nach den analytischen Ergebnissen beträgt der Unterschied im Extractgehalte nach Balling und Windisch im Mittel: im Malze 1,05 Proc., in der Trockensubstanz 1,11 Proc. Wenn man also die Extractgehalte nach Balling in solche nach K. Windisch umsetzen will, so sind 1,1 Proc. den Balling-Extractgehalten zuzuzählen, und wenn Windisch-Extractgehalte in Balling-Extractgehalte umgerechnet werden sollen, so sind von ersteren 1,1 Proc. abzuziehen. Die von anderer Seite angegebenen Unterschiede zwischen Balling- und Windisch-Extractgehalten von 0,8 Proc. in Malztrockensubstanz, sowie die von Hanow seiner Zeit angegebene Zahl von 1,3 Proc. sind als nicht zutreffend zu erachten. (Wochenschr. Brauerei 1902. 19, 145.)

q

### Steffen's neues Saftgewinnungs-Verfahren.

Von Claassen.

Verf. bespricht dieses Verfahren, so weit dies auf Grund des bisher Bekanntgewordenen möglich ist, und warnt zunächst davor, ohne Weiteres die Rentabilitätsrechnungen als richtig anzuerkennen, die der Erfinder „nach seiner alten Praxis . . . mit grosser Eleganz und Sicherheit auf das Papier wirft . . .“ Die Verarbeitungskosten dürften zwar etwa 5 Pf auf 1 Mfr.-Ctr. Rüben niedriger sein als bisher, da man aber nur  $\frac{3}{4}$  des Zuckers der Rübe als Verkaufszucker gewinnt, und den

Rest nur als „Zuckerfutter“, dessen Preis nicht höher zu schätzen ist als der von Melassen-Trockenschnitzeln und bei starkem Angebote rasch noch weiter sinken dürfte, so ist auch der Erlös erheblich kleiner, und zwar um etwa 10 Pf. Bei höheren Zuckerpreisen kommt das Verfahren gar nicht in Frage; bei niedrigen gestattet es ebenso wenig wie das bisherige eine genügende Verwerthung. Wie sich Patenthonorare, Anlagekosten, Abschreibungen etc. stellen, ist noch ungewiss, auch haben die in Brühl (Rheinprovinz) angestellten Versuchsarbeiten kein klares Resultat ergeben, schon weil eine Alleinverarbeitung der Säfte unmöglich war; sollten daher die vom Erfinder versprochenen Resultate im Grossen nicht zutreffen, so würde sich die Rentabilitätsrechnung noch ungünstiger, als oben angegeben, gestalten. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 578.)

Wie verlautet, hat die Zuckerfabrik Brühl die Einführung des Verfahrens im Grossen beschlossen, und weitere Ergebnisse bleiben daher abzuwarten.

### Continuirliche I. Saturation.

Von Brendel.

Verf. beschreibt die von ihm praktisch bewährt befundene Anordnung (Zahl und Grösse der Gefässe, Art des Zuflusses) und rühmt deren zahlreiche Vorzüge. (Centralbl. Zuckerind. 1902. 10, 628.)

### Die Krystallisation in Bewegung.

Von Horsin-Déon.

Verf. bespricht die Vorgänge bei dieser Operation, erwähnt die Rolle der Uebersättigung und berichtet, dass er ein Aräometer construirt habe, das diese unmittelbar festzustellen gestattet, sowie eine graphische Tafel, der man die Beziehungen zwischen Anfangs- und End-Temperatur der Füllmasse und ihrer Erschöpfung durch die Krystallisation direct entnehmen könne. (Sucr. indigène 1092. 59, 391.)

### Trockenverfahren.

Von Lafeuille.

Verf. hat ein billiges und sicheres Trocken- und Sterilisir-Verfahren für Rüben und Zuckerrohr erfunden, das sich in Spanien, Südfrankreich und Egypten (hier bei Versuchen mit 4000 Mtr.-Ctr. Rüben) gut bewährt haben und in Egypten jetzt im Grossen ausgeführt werden soll. Er erwartet davon durchgreifende Veränderungen der gesammten Zuckerindustrie. (Wochenschr. Wiener Central-Vereins 1902. 40, 200.)

Rübenblätter-Trocknung. Von Preusler. (D. Zuckerind. 1902. 27, 494.)

Claassen's Verfahren. Von Pfeiffer. (D. Zuckerind. 1902. 27, 496.)

Fabrikation der Marmeladen. Von Degener. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 293.)

Verbesserungen im Raffiniren. Von Patterson. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 363.)

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Wasserdichte Verdämmung im Steinsalzgebirge.

Auf dem Salzwerk Leopoldshall mussten die Wasserzuflüsse durch einen starken Damm abgesperrt werden. Dieser sollte, da andere Materialien ein unbefriedigendes Ergebniss gehabt hatten, aus Ziegelsteinen und Magnesiacement-Mörtel hergestellt werden. Nach anderen Vorbereitungen zur Lagerung des Mauerwerkes wurden die frisch angelieferten Ziegel in Chlormagnesiumlauge getränkt, als Mörtel diente ein Gemisch von 90 Proc. Magnesia und scharfem Elbsand, welches mit Chlormagnesiumlauge (1,3 spec. Gewicht) angerührt war. Der Sand war vorher getrocknet. Der so hergestellte Mörtel erhärtete schon nach  $\frac{1}{2}$ —1 Std. Während Magnesiacement nur unvollkommen an Portlandcement abbindet, bindet derselbe an Steinsalz so fest an, dass beim Anschlagen der Berührungstellen Sprünge nicht an der Berührungsstelle, sondern daneben entstehen. Der Damm steht jetzt schon unter einem Drucke von rund 33 at, er erweist sich bisher als vollkommen dicht. (Glückauf 1902. 38, 307.)

### Theisen's Centrifugal-Gasreinigungsverfahren.

Von Eduard Theisen.

Neuere Apparate ergeben bei normalem Kraftverbrauch ein sehr reines Gas von nur 0,004 g Staubgehalt in 1 cbm. Dieser Reinheitsgrad ist höher als der der atmosphärischen Luft des betreffenden Werkes. So reine Gase verschmutzen weder die Ventile, noch greifen sie die Cylinder und Kolben an. Eine neuerdings in Anwendung kommende Verbesserung ist das Spiral-Gegenstrom-Waschverfahren. Der Wasserverbrauch beträgt bei dem Apparat nur 0,8—1 l für 1 cbm Gas. Das eintretende Kühlwasser hatte etwa 15° C. und verliess den Wascher mit 50° C., das Hochofengas trat mit einer Temperatur von 140—160° C. in den Wascher und wurde bis auf 30° C. abgekühlt. Zur Reinigung von 170 cbm Gas in der Minute genügte ein Motor von 50 P.-S. Diese Art der Reinigung eignet sich auch für Generatorgas. Braucht das Gas nicht so weit gereinigt zu werden, z. B. nur bis auf 0,1 g in 1 cbm, für Cowper-Apparate und Dampfkessel, so werden kürzere Apparate gebaut mit bedeutend geringerem Kraftverbrauch. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 372.)

### Hochöfen ohne Gestell.

Von Ino L. Stevenson.

Das Project besteht in der Herstellung eines Hochofens mit Spurofenzustellung zum Eisenerzschmelzen. Das erzeugte Roheisen soll in

eine Giessmaschine abgestochen oder in einer Pfanne zum Mischer, Converter oder Martinofen gebracht werden. Der Boden des Ofens liegt nur wenige Zoll unter den Formen und ist nach dem Abfluss zu geneigt. Ein Abflussrohr verbindet das Ofeninnere mit einem gedeckten Vorherd. Der Vorherd nimmt die Erzeugung von 6 Std. auf, es scheiden sich Eisen und Schlacke von einander, letztere fliesst von selbst durch ein Auge ab, sobald sie das Niveau erreicht hat. Das Eisen wird periodisch abgestochen. Der Vorherd ist fahrbar und auswechselbar. Derartige Oefen stehen in der Kupferhüttenpraxis mit Erfolg in Betrieb. Für die Hochöfen käme als Vortheil in Betracht, dass das Durchfressen der Gestellwände fortfällt, Durchbrennen von Formen, Durchbrechen von Eisen und Bildung von Sauen unmöglich wird. Die Kühlwassermenge würde geringer, die Windzufuhr gleichmässiger sein. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 403.)

Prüfung von Eisen und Stahl an eingekerbten Stücken. Von M. Rudeloff. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 374.)

Gichtgas-Reinigung. Von W. Stieber. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 393.)

Künstliche Fliegssteine aus Hochofenschlacke. (Stahl u. Eisen 1902. 22, 407.)

Abbaumethoden beim Ruhrkohlenbergbau. Von Schneider. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 169.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Ueber die Herstellung von Natron und Chlorkalk mittels Elektrolyse, unter besonderem Hinblick auf die Verwendung von Quecksilberelektroden.

Von J. Rhodin.

Verf. macht zunächst auf das gesteigerte Bedürfniss nach Chlorkalk und Natron aufmerksam und beschreibt dann den von ihm zu deren Herstellung construirten Apparat<sup>1)</sup>, bei dessen Anwendung 85 Proc. Ampère-Stunden Effectivität bei 4 V. Spannung garantirt werden können. Den Schluss bildet die Kostenberechnung zur Herstellung von 15,1 t kaustischen Natrons und 300 t Chlorkalk in 24 Std., wobei allerdings die Voraussetzung gemacht wird, dass die Fabrikation mit einer 2000 P.-S. übersteigenden Arbeitskraft betrieben wird. (Elektrochem. Ztschr. 1902. 9, 4.)

### Ueber die elektrochemische Reduction von 2,2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon und einige Derivate des Phenazons.

Von Th. Wohlfahrt.

Die Reduction verläuft nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 8\text{H} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$

Von den Abkömmlingen des Phenazons hat Verf. folgende untersucht: Phenazonmethyljodid, Phenazonäthyljodid und Methylphenazonmethylsulfat. Zur Darstellung des 2,2-Dinitrodiphenyls benutzte Verf. die von St. von Niementowski<sup>2)</sup> gemachten Angaben, und er erzielte damit gute Resultate. Für die Herstellung im Laboratorium in kleineren Mengen findet es Verf. zweckmässig, die Benzolauzüge, die das 2,2-Dinitrodiphenyl enthalten, sehr stark zu concentriren und dann noch heiss mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Alkohol zu versetzen. Der gewünschte Körper fällt sofort in kleinen, braun-gelben Krystallen aus, die rein sind. Das beigemischte o-Nitrochlorbenzol bleibt in Lösung. — Die Reduction des 2,2-Dinitrodiphenyls geschah folgendermassen. Anode: Bleistreifen in einer mit kalt gesättigter Sodalösung gefüllten Thonzelle. Kathode: Nickeldrahtnetzylinder von 250 qcm einseitiger Oberfläche. Das Ganze in einem Becherglase. — Kathodenflüssigkeit: 10 g 2,2-Dinitrodiphenyl heiss in 220 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst, mit einem Zusatz von 2 g Natriumacetat. Bei einer Kathodenstromdichte von 5—6 A. pro 1 qcm verläuft die Reduction äusserst glatt, ohne Entwicklung von Wasserstoff. Nachdem etwas mehr als die nöthigen 8,8 A.-Std. eingeleitet war, wurde der Strom unterbrochen und die Lösung filtrirt. Aus dem stark eingedampften Filtrat wird das Phenazon mit Wasser ausgefällt. Hierauf löst man das Rohproduct mehrmals in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammoniak aus, wobei die Substanz in feinen, grün-gelben Nadelchen erhalten wird, die bei 156° schmelzen. (Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 295.)

### Eine neue Regulirglühlampe der Tri-light Electric Company.

Die Lampe besitzt zwei Fäden, jeden für 8 Kerzenstärken. Durch Drehung des Schlüssels in dem von Pinckard angegebenen Sockel kann man zunächst die Fäden hinter einander schalten und erhält dann ein Licht von etwa 2 Kerzenstärken. Dreht man weiter, so wird nur ein Faden in den Strom geschaltet, die Lampe leuchtet nun mit 8 Kerzenstärken. Eine dritte Drehung schaltet die Fäden neben einander, und die Lampe giebt nun eine Lichtstärke von 16 Kerzen. (Electrical World and Eng. 1902. 39, 524.)

<sup>1)</sup> Chem.-Zig. 1899. 23, 425.

<sup>2)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3325.