Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 20. September 1902. **(Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 76.)** **No. 26. 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).

„Chemisches Repertorium" der „Chemiker-Zeitung."

Das **„Chemische Repertorium"**, welches den Lesern der **„Chemiker-Zeitung"** zugleich mit dieser als **Supplement** geliefert wird, hat den Zweck, von allen Neuerungen auf dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie in rascher Folge Kunde zu bringen. Dies wird erreicht, indem über sämmtliche irgend welchen Werth besitzenden, in den

Fachblättern von Deutschland, Belgien, Böhmen, Dänemark, England, Frankreich, Holland, Italien, Norwegen, Oesterreich-Ungarn, Polen, Rumänien, Russland, Schweden, Schweiz, Spanien, ferner von **Amerika und den übrigen Erdtheilen**

erscheinenden Abhandlungen chemischen und verwandten Inhaltes in dem **„Chemischen Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** referirt wird.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** legt das **Hauptgewicht** auf **schnelle** Berichterstattung, auf **Vollständigkeit** in Rücksicht auf die erschienene Literatur und auf **sorgfältige, durchaus sachgemässe** und **kritische Bearbeitung** der Referate. Diese erfolgt ausschliesslich durch **namhafte Fachmänner.**

Besonders hervorgehoben sei, dass im **„Chemischen Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** bei allen Referaten über **Fortschritte der technischen Chemie** nicht nur dem **wissenschaftlichen Charakter** des betreffenden Gegenstandes Rechnung getragen, sondern auch das **rein Technische** der **Arbeitsmethoden,** der **Apparate** etc., wenn irgend möglich durch **Abbildungen** veranschaulicht, ausgiebig berücksichtigt wird.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** dient somit auch den Bedürfnissen aller technischen Chemiker in hervorragendem Maasse.

Der alle Zweige der Chemie, sowie die verwandten Gebiete anderer Wissenschaften umfassende Stoff ist in rationellster Weise eingetheilt in die 17 Rubriken:

1. Allgemeine und physikalische Chemie.	*9. Hygiene. Bakteriologie.*
2. Anorganische Chemie.	*10. Mikrochemie. Mikroskopie.*
3. Organische Chemie.	*11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.*
4. Analytische Chemie.	*12. Technologie.*
5. Nahrungsmittel-Chemie.	*13. Farben- und Färberei-Technik.*
6. Agricultur-Chemie.	*14. Berg- und Hüttenwesen.*
7. Pharmacie. Pharmakognosie.	*15. Elektrochemie. Elektrotechnik.*
8. Physiologische, medicinische Chemie.	*16. Photochemie. Photographie.*
17. Gewerbliche Mittheilungen.	

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** hat einen durchaus selbstständigen Charakter. Es erscheint mit besonderer Paginirung und hat **halbjährliche Inhaltsverzeichnisse** (Autoren- und Sachregister), so dass der Leser sich nicht nur **schnell** über die neuste chemische Literatur aller Culturstaaten **orientiren,** sondern auch jederzeit einen **Rückblick** auf frühere Publicationen gewinnen kann. Es dient somit als nothwendige **Ergänzung aller Zeitschriften** und Handbücher.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** ist also nach Einrichtung und Inhalt ein **durchaus zuverlässiger Führer** durch das Gesammtgebiet der Chemie in allen ihren Zweigen und in allen Ländern.

Vom **„Chemischen Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** bilden hiernach **die einzelnen Jahrgänge** ein für den Chemiker **unentbehrliches Nachschlagebuch** über die Forschungsresultate des In- und Auslandes, das an Uebersichtlichkeit und Vollständigkeit den **weitgehendsten** Anforderungen entspricht.

Das **Einbinden** der einzelnen Semester-Bände der **„Chemiker-Zeitung"** geschieht am zweckmässigsten und vortheilhaftesten derart, dass beide Theile: **„Chemiker-Zeitung"** und **„Chemisches Repertorium"** gesondert, d. h. getrennt von einander gebunden werden.

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber die Löslichkeit des Schwefeldioxydes in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen.

Von Ch. J. J. Fox.

Es wurde für eine grosse Reihe von Salzlösungen der Absorptionscoëfficient des Schwefeldioxydes gemessen, wobei sich ergab, dass derselbe in manchen Fällen grösser, in anderen kleiner als in reinem Wasser ausfällt. Namentlich in den Lösungen der Jodide und der Rhodanide löst sich das Gas viel stärker als in Wasser, und zwar mit gelber Farbe; erhöhend wirken ferner: Ammoniumbromid, -chlorid, -nitrat und -sulfat, desgleichen von Kalium, ferner Natriumbromid, während Natriumchlorid und -sulfat, Calciumchlorid, Cadmiumchlorid und -sulfat erniedrigend wirken. Der ausgeübte Einfluss ist dem Salzgehalte proportional und additiver Natur. In weitaus den meisten Fällen handelt es sich um die Bildung complexer Ionen, wofür namentlich die Leitfähigkeitsmessungen einen deutlichen Beweis liefern. (Ztschr. physikal. Chem. *1902.* **41**, 458.) *n*

Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle.

Von F. Haber.

Verf. zeigt, dass die Formel für Amalgamconcentrationsketten eine Aenderung erfährt, wenn nicht das gelöste Metall als solches, sondern, wie das häufig der Fall ist, eine Verbindung Hg_mM sich in dem überschüssigen Quecksilber auflöst. Die Formel ist durchaus analog derjenigen Dolezalek's für die Potentialdifferenz zweier mit ungleich, aber doch stark verdünnter Schwefelsäure beschickter Accumulatoren. Durch die bisher bekannten elektrometrischen Messungen ist daher die Einatomigkeit der in Quecksilber gelösten Metalle noch nicht bewiesen, vielmehr nur so viel ausgesagt, dass entweder die Einatomigkeit des gelösten Metalles oder aber eine Metallquecksilberverbindung vom Typus Hg_mM vorliegt. (Ztschr. physikal. Chem. *1902.* **41**, 399.) *n*

Eine Revision des Atomgewichtes von Lanthan.

Von Bohuslav Brauner und František Pavliček.

Die Verf. kommen nach ihren zahlreichen und genauen Bestimmungen dazu, das Atomgewicht des Lanthans als 139,04 anzunehmen. Dann ist es aber sehr unwahrscheinlich, dass Cer das Atomgewicht 139 besitzt. Ferner sind die Verf. während ihrer Untersuchung zu einem neuen Hydrate des Lanthansulfates gelangt, zu dem Hekkaïdekahydrat. (Journ. Chem. Soc. *1902.* **81**, 1243.) *r*

Bernsteinsäure- und Phthalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser.

Von E. van de Stadt.

Es wurden die Schmelzpunkte der ganzen Reihe der aus Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid und Wasser darstellbaren Mischungen bestimmt, wobei sich ergiebt, dass keine anderen festen chemischen Verbindungen als die bekannten Säuren existiren. Die Schmelzcurven dieser Säuren nehmen beinahe das ganze Concentrationsgebiet ein, indem einerseits ihre Löslichkeit in Wasser bei 0° und andererseits in Anhydrid bei seinem Schmelzpunkte fast Null ist. Es giebt aber keine continuirliche Reihe von Mischkrystallen zwischen Säure und Anhydrid. Die Anhydride gehen bei niedriger Temperatur zunächst als solche in Lösung und hydratisiren sich erst allmälich; bei höherer Temperatur vollzieht sich diese Hydratation fast momentan. (Ztschr. physikal. Chem. *1902.* **41**, 353.) *n*

Ueber die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen Systeme von Mendelejeff. Von Bohuslav Brauner. Hierüber ist in der „Chemiker-Zeitung" schon kurz berichtet worden[1]). (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 1.)

Die Löslichkeit von Mannit, Pikrinsäure und Anthracen. Von Alexander Findley. (Journ. Chem. Soc. *1902.* **81**, 1217.)

Atom- und Molecularschmelzwärmen. Von P. W. Robertson. (Journ. Chem. Soc. *1902.* **81**, 1233.)

[1]) Chem.-Ztg. *1902.* **26**, 68.

Ein neuer Extractionsapparat. Von O. Stephani und Th. Böcker. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2698.)

Berichtigung zur Ammoniakreaction. Von A. Hantzsch und E. Dollfus. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2724.)

Ueber die Temperaturcoëfficienten des elektrischen Leitungsvermögens bei Lösungen in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln. Von G. Carrara und M. G. Levi. (Gazz. chim. ital. *1902.* **32**, 2. Vol., 36.)

2. Anorganische Chemie.

Untersuchungen über das Tellur.

Von A. Gutbier.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung reiner Tellurpräparate pflegt Verf. ungarisches Rohtellur zu benutzen, welches von der kgl. ungarischen Hütte in Selmeczbánya — Schemnitz — geliefert wird. Verf. hat verschiedene Tellursorten analysirt. Das ungarische Tellur erwies sich vollkommen frei von Selen. Von Verbindungen des Tellurs, die sich in Folge ihrer Eigenschaften und besonders ihrer constanten Zusammensetzung wegen vorzugsweise als Ausgangspräparate zur Darstellung chemisch reinen Tellurs und für Untersuchungen über die Derivate desselben eignen, kommen zunächst nur zwei, nämlich die Tellursäure und das basische Tellurnitrat, in Betracht. Verf. entscheidet sich für die Verwendung der Tellursäure als Ausgangsmaterial zur Darstellung sämmtlicher reinen Tellurpräparate. Man arbeitet am besten folgendermaassen: Eine Menge reinster Tellursäure wird in einem Platintiegel, den man zur Vermeidung der reducirenden Flammengase noch in einen grösseren Porzellantiegel stellt, durch langsame Steigerung der Temperatur zuerst in einem Trockenschranke entwässert und schliesslich durch Erhitzen über einem starken Bunsenbrenner in reines Tellurdioxyd übergeführt. Dieses letztere wird nun in kleine Porzellanschiffchen vertheilt und in einer Verbrennungsröhre unter Erhitzen durch einen lebhaften Strom reinen Wasserstoffgases reducirt. Das so gebildete Tellur ist selbstverständlich noch nicht ganz rein, sondern enthält meist noch Spuren von Dioxyd, welches von den metallischen Kugeln des Präparates eingeschlossen wird. Zur weiteren Reinigung wird es noch mehrmals im Wasserstoffstrome umdestillirt; alsdann erhält man aber ein Präparat, das wohl den höchsten Anforderungen genügen dürfte. Auf diese Weise gewonnen, stellt das Tellur meist längliche Kügelchen dar, da die kleinen Krystalle während der Destillation zusammenfliessen, ist von zinnweisser Farbe und lässt sich leicht zu einem grauen, metallglänzenden Pulver zerdrücken. Tellur löst sich in Methylenjodid, wie bereits J. W. Retgers beobachtet hatte, und zwar im Verhältnisse von 0,1 g Tellur zu 100 g Methylenjodid. Im Uebrigen ist über das Verhalten des chemisch reinen Tellurs noch Folgendes zu bemerken: Es ist selbst in fein gepulvertem Zustande der Oxydation durch die Luft nicht zugänglich, wodurch es sich von dem frisch gefällten Tellur sehr unterscheidet. Es löst sich mit grösster Leichtigkeit in verdünnter, angewärmter Salpetersäure auf, doch fällt viel Wasser aus einer solchen Lösung nur sehr selten, wenn man gerade die richtige Concentration getroffen hat, tellurige Säure aus. Eine Probe des Productes, wie es beim Abdampfen einer salpetersauren Lösung des Tellurs bis zur Trockne entsteht, bleibt, mit heissem Wasser ausgekocht und nach dem Filtriren mit Hydrazinhydrat versetzt, vollkommen klar, enthält also keine Tellursäure beigemengt. Das chemisch reine Tellur löst sich mit prachtvoll rother, reiner Farbe in heisser concentrirter Schwefelsäure auf; die Lösung zersetzt sich beim Verdünnen mit Wasser. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 31.) *δ*

Ueber colloidales Tellur.

Von A. Gutbier.

Dem Verf. ist es gelungen, durch Reduction mit sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung das bisher unbekannte Hydrosol des Tellurs, sowohl in festem, als auch flüssigem und äusserst haltbarem Zustande zu erhalten. Zur Darstellung des flüssigen Tellurhydrosoles kann man entweder von dem Tellurdioxyd oder der Tellursäure ausgehen; als Ausgangsproduct ist entschieden die Tellursäure vorzuziehen. Das gereinigte flüssige Tellurhydrosol existirt in 2 verschiedenen Modificationen, und zwar in einer braunen und einer blau-grauen, welche oftmals sogar stahlblau erscheint, dann sich aber bald zersetzt. Im auffallenden Lichte zeigen die Hydrosole eine von Braun in Blau spielende Fluorescenz, während sie im durchfallenden Lichte ganz klar und durchsichtig sind. Sie lassen sich durch Wasser in beliebigem Grade verdünnen und andererseits auch durch Kochen concentriren; durch Schütteln der Flüssigkeiten mit Thierkohle und auch mit Schwerspath wird Gelbildung erzeugt, und das Filtrat von so behandelten Lösungen stellt nur noch reines Wasser dar. Gegen Elektrolyte sind diese Pseudolösungen sehr empfindlich und werden von allen ohne Ausnahme zersetzt; besonders energisch wirkt Chlorammoniumlösung. Durch Papierfilter können sie in verdünntem Zustande ohne Zersetzung filtrirt werden, während die durch Kochen concentrirten Hydrosole während oder bald nach dieser Operation coaguliren. Bei langsamem Verdunsten der flüssigen Tellurhydrosole über concentrirter Schwefelsäure in einem Vacuumexsiccator wird ein mattgrauer Rückstand erhalten, der aber nur zum geringsten Theile aus dem festen Hydrosole des Tellurs besteht; die Hauptmenge des in der ursprünglichen Lösung enthaltenen Elementes geht also beim Eintrocknen in das Hydrogel über. Durch Erhitzen des trockenen Rückstandes auf 105° wird auch das in ihm enthaltene feste Hydrosol, dessen Existenz durch die beim Uebergiessen mit kaltem destillirten Wasser letzterem ertheilte Färbung nachgewiesen wurde, in das Hydrogel übergeführt, und die so behandelte Masse ist dann vollständig unlöslich geworden. — Wie Verf. in einem Nachtrage mittheilt, hat er jetzt auch noch andere Reductionsmittel als das Hydrazinhydrat auf Tellurlösungen einwirken lassen, und es ist ihm hierbei gelungen, das Hydrosol des Tellurs auch noch mittels verdünnter Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und von unterphosphoriger Säure darstellen zu können. Hydroxylaminchlorhydrat wirkt in starker Verdünnung auf ebenfalls sehr verdünnte ammoniakalische Lösungen des Tellurs, und verdünnte Lösungen von unterphosphoriger Säure wirken auf neutrale, saure und alkalische Tellurlösungen (natürlich in angemessener Verdünnung) hydrosolbildend ein. Die entstehenden Hydrosole entsprechen der beschriebenen braunen Modification des Tellursoles, lassen sich aber nur schwierig und kaum ohne Zersetzung dialysiren, da die in der Lösung enthaltenen Elektrolyte auf das Hydrosol zerstörend einwirken. Auch mittels schwefliger Säure und sogar unter Anwendung von Natriumbisulfitlösungen lassen sich in grossen Verdünnungen aus salzsauren Tellurlösungen die flüssigen, aber auch in diesem Falle ziemlich unbeständigen Hydrosole gewinnen, die meist der braunen und nur selten der blaugrauen Modification entsprechen. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 51, 91.) *δ*

Ueber die Tellursäure.

Von A. Gutbier und F. Flury.

Zur Darstellung der Tellursäure arbeiten die Verf. ausschliesslich nach dem Staudenmaier'schen Verfahren[2]), nachdem es sich gezeigt hat, dass man damit am raschesten zum Ziele kommt und ausgezeichnete Ausbeuten erhält. Die Oxydation des Tellurs nach Staudenmaier wird in salpetersaurer Lösung mit Chromsäure ausgeführt, und zwar verläuft die Reaction nach folgender Gleichung: $3TeO_2 + 2CrO_3 + 9H_2O = 3H_6TeO_6 + Cr_2O_3$. Die Verf. empfehlen, nicht zu grosse Mengen Tellur durch Eintragen des fein gepulverten Materiales in möglichst wenig verdünnter warmer Salpetersäure aufzulösen — eine geringe Abscheidung von Tellurdioxyd lässt sich hierbei nur selten vermeiden — und zu der zum Sieden erhitzten Lösung nach und nach gerade so viel einer verdünnten wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid hinzuzugeben, bis die braune Farbe der Lösung nach $^1/_2$-stünd. Erhitzen nicht mehr in Grün umschlägt. Alsdann kann man sicher sein, beim Abdampfen der Flüssigkeit die bekannte Krystallscheibe zu erhalten, welche nach 2- bis 3-maliger Lösung in wenig heissem Wasser und Wiederausfällen mittels Salpetersäure unter Zusatz einiger geringer Tropfen Alkohol ein annähernd reines Präparat von Tellursäure liefert, das man zur weiteren Reinigung noch öfters aus wenig heissem Wasser unter Störung der Krystallisation umkrystallisirt. Die besten Resultate bei der Reinigung der Tellursäure durch Fällen mit Salpetersäure erhielten die Verf. durch Vermischen von kochend heiss gesättigten Tellursäurelösungen mit dem 3—4-fachen Volumen starker Salpetersäure, die bis auf 10° abgekühlt worden war, unter gleichzeitigem Umrühren des Gemisches mit einem starkem Glasstabe. Die Säure fällt dann sehr fein vertheilt in hoher Reinheit aus und liefert eine vollkommen klare Lösung. Reine Tellursäure ist absolut farblos. Bisher ist es den Verf. nicht gelungen, das Hydrat der Tellursäure, welches Staudenmaier zuerst erhalten hat, in so reinem Zustande zu gewinnen, dass sie eine erfolgreiche chemische und krystallographische Untersuchung hätten beginnen können. Ausser der Tellursäure und ihren bekannten leicht löslichen Hydraten bestehen noch andere schwer lösliche Hydrate von sehr verschiedenem Wassergehalte und der eigenartigsten Zusammensetzung, welche aber ihr Wasser bei dem Erhitzen mehr oder weniger leicht abgeben und als Endproduct immer Tellurdioxyd liefern, während die gesuchte Zwischenstufe H_2TeO_4 anscheinend nicht isolirt werden kann. (Ztschr. anorgan. Chem. *1902.* **32**, 96.) *δ*

Ueber das flüssige Hydrosol des Selens.

Von A. Gutbier.

Das flüssige Hydrosol des Selens ist bereits im Jahre 1885 von Hans Schulze erhalten worden[3]). Verf. hat nun die von ihm beschriebene Methode[4]) zur Darstellung von flüssigen Hydrosolen auch auf das Selen angewandt und auf diese Weise sowohl das feste (dieses allerdings nur selten), als auch das flüssige Hydrosol des Selens darstellen können, welche sich durch unbegrenzte Haltbarkeit auszeichnen. In gereinigtem Zustande stellt das Hydrosol eine im durchfallenden Lichte rothe, im auffallenden Lichte blau fluorescirende Flüssigkeit dar, welche sich durch Kochen concentriren lässt und ohne Zersetzung filtrirt werden kann. Durch Elektrolyte wird das Gel ausgeschieden, und zwar zeigt sich dies dadurch deutlich an, dass die ursprünglich rothe Flüssigkeit im durchfallenden Lichte blaustichig roth wird; mit diesem Momente beginnt der Zerfall des Hydrosoles, und das Gel scheidet sich nun als sogen. rothes Selen ab, welches dann bei dem

[2]) Ztschr. anorgan. Chem. *1895.* **10**, 189.
[3]) Journ. prakt. Chem. *1885.* **32**, 390.
[4]) Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **31**, 448; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 212.

Erhitzen in die schwarze Modification übergeht. Bei dem langsamen Eindunsten des Hydrosoles über concentrirter Schwefelsäure in einem Vacuumexsiccator erhält man bisweilen auch das feste Hydrosol des Selens, allerdings sehr oft und zum grössten Theile vermengt mit dem Hydrogel, als eine rothe, bröckelige Masse, die sich mit reinem Wasser wiederum zu dem flüssigen Hydrosole (aber nur zum Theile) auflösen lässt. Weitere Versuche haben ergeben, dass auch durch Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphorige Säure in der nöthigen Verdünnung aus wässerigen Lösungen des Selendioxydes das flüssige Selenhydrosol gewonnen werden kann. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **32**, 106.) *δ*

Ueber die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite.

Von C. Graebe.

Die Darstellung der Hypochlorite ist bei Laboratoriumsversuchen nicht nur angenehmer, sondern auch sicherer als die der Hypobromite. Bereitet man letztere durch Eintropfen von Brom in eine Alkalilösung, so entspricht die Menge des gebildeten Hypobromites nur dann dem zugefügten Brom, wenn dieses ganz langsam unter Umrühren zu der gut gekühlten Lösung zugefügt wird; sonst sind, wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, die Differenzen sehr bedeutend. Statt 10 Proc. activem Brom entsprach dann das Hypobromit meist nur 9 Proc. Ebenso gross war der Unterschied, als das Brom in einem zugeschmolzenen Röhrchen abgewogen und dieses in eine 10-proc., gut mit Eis gekühlte Natronlauge getaucht und die Spitze abgebrochen wurde. Beim Einleiten von Chlor war die Differenz zwischen der Menge des eingeleiteten Gases und der dem Hypochlorite entsprechenden Chlormenge nur sehr gering und blieb innerhalb der Versuchsfehler. Für die Darstellung des Hypochlorites zur Umwandlung der Amide in Amine bei Laboratoriumsversuchen ist die Anwendung des Kaliumpermanganates, trotz des etwas höheren Preises, derjenigen des Natriumchlorates vorzuziehen. Die Lösungen der Hypochlorite sind viel haltbarer als die der Hypobromite; doch müssen sie, wie bekannt, immer überschüssiges Alkali enthalten. Schon durch $^1/_4$ Mol. überschüssiges Aetznatron werden die Hypochloritlösungen sehr beständig; doch sind die mit $^1/_2$ und 1 Mol. überschüssigem Natriumhydroxyd immerhin noch etwas widerstandsfähiger. Nach den Versuchen des Verf. ist es ferner räthlich, die Hypochloritlösungen vor dem Einflusse des Lichtes zu schützen. — Die Hypobromitlösungen, welche aus 2 Atomen Brom und 2 Atomen Aetznatron dargestellt wurden, sind noch unbeständiger als die entsprechenden Hypochlorite. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2753.) *β*

Ueber einige Vanadinverbindungen von der Form VX_2.

Von A. Piccini und L. Marino.

Die Verf. erhalten die Verbindungen VX_2 durch elektrolytische Reduction in einem eigens zu diesem Zwecke construirten Apparate, welcher das Eindampfen der reducirten Flüssigkeiten gestattet, ohne dass diese in Berührung mit Sauerstoff kommen. Vanadosulfat, $VSO_4 + 7H_2O$, Ammoniumvanodosulfat, $VSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, Kaliumvanadosulfat, $VSO_4.K_2SO_4.6H_2O$, Rubidiumvanadosulfat, $VSO_4.Rb_2SO_4.6H_2O$, wurden dargestellt, ferner Mischkrystalle von Vanado- und Magnesiumsulfat $(V,Mg)SO_4 + 7H_2O$, desgl. von Vanado- und Ferrosulfat $(V,Fe)SO_4.7H_2O$, Vanadochlorid, VCl_2(?). Weiter beschreiben die Verf. Reactionen der Vanadoverbindungen. Aus der Mittheilung der Verf. folgt, dass die Vanadoverbindungen unter die am kräftigsten reducirenden Substanzen der anorganischen Chemie zu zählen sind. Sie absorbiren den Sauerstoff mit einer ungewöhnlich grossen Energie, sie zersetzen das Wasser auch bei Abwesenheit von Alkalien und Säuren, welche nur eine beschleunigende Wirkung haben, und wirken sehr energisch auf viele organische Substanzen. Die Vanadoverbindungen verdienen Beachtung wegen der neuen Analogien, welche sie zwischen dem Vanadin und anderen Elementen herstellen. Sie besitzen in der That analoge Zusammensetzung und analoge Krystallgestalt, wie die Verbindungen MX_2, welche von den Metallen der sogenannten Magnesiumreihe gebildet werden; speciell nähern sie sich den Chromverbindungen CrX_2. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **32**, 55.) *δ*

Die Einwirkung alkoholischer Chlorwasserstoffsäure auf die Ceriterden. Von R. J. Meyer und M. Koss. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2622.)

Ueber einige Rhodanverbindungen des Cadmiums. Von Hermann Grossmann. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2665.)

3. Organische Chemie.

Die Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberacetate.

Von Emil Burkard und Morris W. Travers.

Im Jahre 1892 veröffentlichte R. T. Plimpton eine kurze Mittheilung über einige Verbindungen, welche er durch die Einwirkung von Acetylen auf Mercuro- und Mercuriacetat in Gegenwart von Wasser erhalten hat[5]). Die Verf. haben diese Arbeit weitergeführt. Die Einwirkung von Acetylen auf Mercuroacetat, welches in Wasser suspendirt ist, giebt eine Verbindung von der Zusammensetzung C_2Hg_2, H_2O. Die Substanz ist, wie Plimpton angegeben hat, nahe verwandt mit den Acetyliden des Silbers und Kupfers und mit dem 1894 von Plimpton und Travers entdeckten Mercuriacetylid. Sie unterscheidet sich von diesen Verbindungen durch ihren Gehalt von 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Acetylid, da ja die schon bekannten Acetylide die allgemeine Formel $3C_2M'', H_2O$ haben. Wenn Acetylen in eine Lösung von Mercuriacetat im Dunkeln eingeleitet wird, so fällt sofort ein weisser Niederschlag aus. Derselbe färbt sich mit dem Fortschreiten der Reaction grau, und die Lösung riecht stark nach Aldehyd. Nach etwa 2 Std. ist sämmtliches Quecksilber gefällt. Die Verbindung ist nicht explosiv. Die Verf. sehen sie als ein basisches Acetylid von der Formel $3C_2Hg, 2Hg(OH)_2$ an. (Journ. Chem. Soc. *1902*. **81**, 1270.) *γ*

[5]) Proc. *1892*. **8**, 109; Chem.-Ztg. *1892*. **16**, 820.

Ueber das Phenylbutadiën.

Von August Klages.

Doebner[6]) hat bei der trockenen Destillation der Cinnamenylacrylsäure mit Baryumhydroxyd eine Substanz (Siedep. 120—122° unter 10 mm Druck, Schmelzp. 25°) erhalten, deren Analyse und Molecargrösse auf das Phenylbutadiën, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$, stimmen. Liebermann und Riiber[7]) haben dagegen durch Destillation der Allocinnamylidenessigsäure im absoluten Vacuum ebenfalls Phenylbutadiën in geringer Menge erhalten, das sie als stark lichtbrechendes Oel beschrieben, und welches sie in Gestalt eines Tetrabromides vom Schmelzp. 142° zur Analyse brachten. Klages kann nun nach seinen Untersuchungen die Angaben Liebermann's in Bezug auf die Eigenschaften des Phenylbutadiëns bestätigen. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von charakteristischem Geruche und ausserordentlich starkem Lichtbrechungsvermögen; Siedep. 94—96° unter 18 mm Druck. Das charakteristische Tetrabromid des Phenylbutadiëns erhielt Verf., aus Eisessig umkrystallisirt, in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 146°. — Das Doebner'sche Phenylbutadiën gehört wahrscheinlich einer anderen Körperklasse an, worauf auch der beobachtete hohe Siedepunkt hinweist. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2649.) *β*

Ueber Allophenylbutadiën.

Von C. Liebermann und C. N. Riiber.

Unter Bezugnahme auf eine frühere Mittheilung über das Phenylbutadiën *(vergl. vorstehendes Referat)* haben die Verf. diesen Körper von Neuem dargestellt, und zwar direct aus der gelben Cinnamylidenmalonsäure durch Ueberhitzen mit Chinolin (wobei in erster Phase hauptsächlich Allocinnamylidenessigsäure entsteht). Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet unter 20 mm Quecksilberdruck bei 95°, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 4,5°. Der Geruch erinnert an den des Styrols. Durch ein glühendes Rohr geleitet, giebt Phenylbutadiën reichlich Naphthalin. Die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes zeigen, dass das Phenylbutadiën aus Allocinnamylidenessigsäure mit dem Doebner'schen aus Cinnamylidenessigsäure nicht identisch, sondern isomer ist; die Stereoisomerie der beiden Ausgangssäuren bleibt also in den Kohlenwasserstoffen erhalten. — Das Allophenylbutadiën polymerisirt sich sehr leicht, z. B. bei 3-stünd. Erhitzen auf 250°, zu einem dickflüssigen, farb- und geruchlosen, nicht fluorescirenden Oele, welches unter 17 mm Druck bei 221° siedet. Dieses Bisdiphenylbutadiën, $C_{20}H_{20}$, entfärbt Brom in Schwefelkohlenstofflösung und wird von Kaliumpermanganat angegriffen, enthält also zum Mindesten noch eine doppelte Bindung. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2696.) *β*

Synthese diarylirter Aethylene.

Von August Klages.

Diarylirte Aethylene, C_nH_{2n-16}, entstehen aus den Chloriden der Carbinole, $C_6H_5{<}^{R'}_{R}{>}OH$ (R' = Aryl, R = Alkyl), durch Kochen mit Pyridin, oder aus den Carbinolen direct durch Erhitzen mit Magnesiumjodalkylen. Sie werden durch Natrium und Alkohol zu Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n-14} reducirt. So erhielt Verf. aus dem Diphenylmethylcarbinol, $(C_6H_5)_2{>}C{<}^{OH}_{CH_3}$, das asymmetrische Diphenyläthylen, $(C_6H_5)_2C:CH_2$, ein farbloses, lichtbrechendes Oel von schwachem Geruche, Siedep. 164° bei 34 mm, 156° bei 25 mm Druck. Durch Natrium und Aethylalkohol wird es glatt zu *as*-Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH.CH_3$ reducirt. Auch das *sym.* Diphenyläthylen, das Stilben, ist reducirbar, es liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol glatt Dibenzyl: $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. — Weiter wird beschrieben die Darstellung von 1,1-Diphenylpropen-(1), 1,2-Diphenylpropen-(1) (Methylstilben), 1,2-Diphenylpropan. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2646.) *β*

Die Vinylglykolsäure.

Von G. van der Sleen.

Vinylglykolsäure, $CH_2:CH.CH(OH).COOH$, wird, wie schon Lobry de Bruyn mitgetheilt hat, aus Acroleïn durch Anlagerung von Blau-

[6]) D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2129; Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 197.
[7]) D. chem. Ges. Ber. *1900*. **33**, 2401.

säure und Verseifung des erhaltenen Reactionsproductes dargestellt. Das hierbei als Zwischenproduct auftretende Nitril kann durch Destillation des Rohproductes bei 15—17 mm Druck rein als farblose Flüssigkeit gewonnen werden und giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Bei der Umwandlung des Vinylglykolsäurenitrils in das Amid durch Einwirkung von 38-proc. Salzsäure darf die Temperatur 15—20° nicht übersteigen, da sonst Zersetzung unter Entwickelung von Blausäure eintritt. Nachdem die Flüssigkeit, welche das Vinylglykolamid enthält, annähernd mit Alkali neutralisirt ist, concentrirt man dieselbe im Vacuum, macht sie hierauf alkalisch, extrahirt längere Zeit mit Aether und krystallisirt das abgeschiedene Vinylglykolamid aus Aether um. Der Körper $CH_2:CH.CHOH.CONH_2$ bildet grosse Krystallblätter, welche leicht im Wasser und Alkohol, schwer dagegen in Aether und Chloroform löslich sind und bei 80,8° schmelzen. Im Gegensatze zu dem Nitrile addirt Vinylglykolamid sehr leicht 2 Atome Brom unter Bildung eines krystallisirten Dibromides $\begin{array}{l}CH_2Br.CHBr.CHOH\\ \qquad\qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad\qquad CONH_2\end{array}$. Von der freien Vinylglykolsäure, welche man sehr leicht aus dem Amid durch Lösen des letzteren in Alkali und kurzes Erhitzen bis zum Kochen rein erhalten kann, hat Verf. ausser den bekannten Salzen ein Baryum-, Lithium-, Ammonium- und ein Quecksilbersalz dargestellt. Wie das Vinylglykolamid, so bildet auch die freie Säure ein Dibromid, das in grossen, bei 121° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Im Vergleiche zu der von Fittig untersuchten Phenyloxycrotonsäure ist die Vinylglykolsäure Mineralsäuren gegenüber viel widerstandsfähiger, denn während die Phenyloxycrotonsäure bei längerem Kochen mit Mineralsäuren fast quantitativ in eine γ-Ketonsäure umgewandelt wird, liefert Vinylglykolsäure bei analoger Behandlung nur eine geringe Menge einer neuen α-Ketonsäure $C_4H_6O_3$, d. h. Propionylameisensäure $CH_3.CH_2.CO.COOH$. Dieselbe Säure entsteht bei der Einwirkung von Alkalien auf Vinylglykolsäure bezw. auf deren Amid; wird das Erhitzen des Vinylglykolamides mit Alkali längere Zeit fortgesetzt, so tritt Condensation, sowie Polymerisation der Propionylameisensäure ein unter Bildung einer Säure, welche mit Phenylhydrazin nicht mehr reagirt, bei 108—110° schmilzt, und welcher die Formel $(C_4H_6O_3)_n$ zukommt. Nach dem Verf. ist diese Säure wahrscheinlich eine Dioxyhexahydroterephthalsäure. Als Hauptproduct bei der Einwirkung von Alkalien auf Vinylglykolsäure entsteht eine Säure von der Formel $C_8H_{10}O_5$, ein Condensationsproduct der Propionylameisensäure, welches wahrscheinlich als Tetrahydroxyphthalsäure aufzufassen ist. Dieser neue Körper verliert beim Erhitzen sehr leicht 1 Mol. Kohlendioxyd und geht in eine Ketonsäure $C_7H_{10}O_3$ über, welche mit der von Baeyer dargestellten Ketohexahydrobenzoësäure isomer ist. Ausser der Säure $C_8H_{10}O_5$ konnte Verf. noch das Baryumsalz eines weiteren Umwandlungsproductes der Propionylameisensäure isoliren, welchem die Formel $C_8H_{14}O_7$ zukommt, das jedoch noch nicht näher untersucht ist. Unter Berücksichtigung der von Fittig erhaltenen Resultate könnte als Umwandlungsproduct der Vinylglykolsäure auch der Aldehyd der Bernsteinsäure $OHC.CH_2.CH_2COOH$ erwartet werden, jedoch konnte durch die in dieser Richtung angestellten Versuche keine Spur des genannten Aldehydes bezw. seines Oxydationsproductes nachgewiesen werden; die Umlagerung der Vinylglykolsäure in Propionylameisensäure lässt sich daher in folgender Weise andeuten:

$$CH_2:CH.CH.OH.COOH \longrightarrow CH_3.CH:COH.COOH \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3.CH_2.CO\\ \qquad\qquad\;\; |\\ \qquad\qquad COOH\end{array}$$

(Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1902.* **21**, 209.) *st*

Polarisation einiger Derivate des Weinsäureäthylesters.

Von B. Ter Braake.

Werden im Weinsäureäthylester die alkoholischen Hydroxylwasserstoffatome durch Natrium oder Kalium substituirt, so erhält man Körper, welche im Gegensatze zu dem optischen Verhalten des Weinsäureäthylesters das polarisirte Licht nach links drehen. Unter Anwendung bestimmter Apparate gelang es dem Verf., alkoholische Lösungen von Mono- und Dinatriumweinsäureäthylester, sowie solche der entsprechenden Kaliumverbindungen, unter vollständigem Luftabschluss, sowie unter Ausschluss von jeder Spur Feuchtigkeit darzustellen, indem er, abweichend von Mulder's Arbeitsweise, den Weinsäureäthylester der alkoholischen Lösung des Natrium- oder Kaliumäthylates hinzufügte. Bei der Darstellung des Mono- und Dinatriumweinsäureäthylesters, sowie der analogen Kaliumderivate findet keine Bildung von Stereoisomeren statt. Die Linksdrehung der alkoholischen Lösung der vier Körper nimmt allmälich ab, wobei allgemein ein Gemenge von Derivaten der Mesoweinsäure und Traubensäure entsteht, während der Mononatriumweinsäureäthylester zum grössten Theile in die entsprechende Verbindung der Mesoweinsäure umgewandelt wird. Die geringe Beständigkeit der vier optisch geprüften Derivate des Weinsäureäthylesters ist besonders auffallend, wenn man diese Verbindungen mit dem äusserst beständigen Aethyltartrat vergleicht. Eine genügende Erklärung über die leichte Umwandlung der vier Körper in Stereoisomere kann jedoch zur Zeit auch Verf. nicht geben. (Rec. trav. chim. des Pays. Bas et de la Belge *1902.* **21**, 155.) *st*

Einwirkung von Wasser auf Mononatrium- und Monokaliumweinsäureäthylester.

Von B. Ter Braake.

Während Dinatriumweinsäureäthylester unter Einwirkung von Wasser glatt in der von Mulder mitgetheilten Weise zersetzt, d. h. in Natriumtartrat übergeführt wird, lieferten Mononatrium- und Monokaliumweinsäureäthylester bei der Behandlung mit Wasser einen aus Natrium- bezw. Kaliumäthyltartrat $\begin{array}{l}CHOH{-}COOC_2H_5\\ |\\ CHOH.COOK\end{array}$ und Natrium- bezw. Kaliumtartrat bestehenden gelatinösen Niederschlag, während Mulder nur Alkaliäthyltartrat als Zersetzungsproduct beobachtet hat. Die Ursache dieser von einander abweichenden Resultate ist zweifelsohne auf die verschiedenen Bedingungen, unter welchen die Einwirkung von Wasser stattfand, zurückzuführen. Lässt man z. B. rasch einen Ueberschuss von Wasser auf Mononatriumweinsäureäthylester einwirken, so wird eine relativ grosse Menge freies Alkali entstehen, welches einen Theil des Esters in das normale Tartrat überführen kann. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1902.* **21**, 186.) *st*

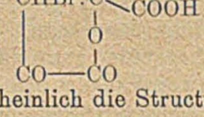
Einwirkung von Salzsäure auf Brenztraubensäure.

Von A. de Jong.

Von dem schon früher beschriebenen $\alpha.\gamma$-Lacton der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure[8]) hat Verf. ein gut krystallisirtes Ammoniumsalz erhalten. Wird die wässerige Lösung dieses Salzes gekocht, so entsteht das saure Ammoniumsalz der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure. Ausser diesem Salze liefert die Säure ein gut krystallisirtes saures Silber- und Kaliumsalz, dagegen sind die neutralen Salze der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure wenig charakteristisch. Erhitzt man die wässerige Lösung des neutralen Baryumsalzes in schwach alkalischer Lösung, so tritt Zersetzung der Säure ein, und zwar entsteht einerseits Brenztraubensäure, welche als Hydrazon gefällt werden kann, andererseits ein durch Alkohol fällbarer Körper, wahrscheinlich Metabrenztraubensäure, welcher kein Hydrazon liefert. Die Bildung der Brenztraubensäure wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{array}{l}\quad\;\; OH\\ CH_3.\dot{C}.COO\text{———}\\ \quad\;\; |\qquad\qquad\quad >Ba\\ \quad CH_2.CO.COO\end{array} = \begin{array}{l}CH_3.CO.COO\\ CH_3.CO.COO\end{array}>Ba.$$

Da, wie bekannt, bei der Einwirkung von Salzsäure auf das $\alpha.\gamma$-Lacton der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure Brenzweinsäure gebildet wird, so muss dieses Lacton als Zwischenproduct bei der Synthese der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure betrachtet werden. Lässt man auf das α,γ-Lacton der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure Brom einwirken, so entsteht ein schon von Wolf erhaltenes Bromsubstitutionsproduct $C_6H_5BrO_5$, ein gut krystallisirter, bei 149—150° schmelzender Körper, welcher nach den Untersuchungen des Verf. eine zweibasische Säure ist. Aus letzterem Grunde kann die von Wolf für das Bromderivat aufgestellte Structurformel



nicht richtig sein, vielmehr kommt dem Körper wahrscheinlich die Structurformel $\begin{array}{l}CH_3.C.COOH\\ \quad\;\, \|\\ \quad\;\, C.Br.CO.COOH\end{array}$ zu. Diese α-Keto-β-brom-β-butylen-α,γ-dicarbonsäure liefert einen krystallisirten Aethylester, welcher bei 76—77° schmilzt, sowie ein in Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz $\begin{array}{l}CH_3.C.COOK\\ \quad\;\, \|\\ \quad\;\, C.Br.CO.COOC_2H_5\end{array}$. Die wässerige Lösung der α-Keto-β-brom-β-butylen-α,γ-dicarbonsäure absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Brom und wird farblos; das sich bildende Bromsubstitutionsproduct ist jedoch so unbeständig, dass es nicht isolirt werden konnte. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1902.* **21**, 191.) *st*

Ueber eine neue Aminosäure aus Leim.

Von Emil Fischer.

Vor Kurzem hat Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass bei der hydrolytischen Spaltung der Proteïnstoffe neben den gewöhnlichen Aminosäuren auch Oxyderivate derselben entstehen. So hatten Verf. und Skita[9]) das Serin, welches Kramer aus dem Seidenleim gewonnen hat, auch im Seidenfibroin gefunden; nach Versuchen von Th. Dörpinghaus entsteht dieser Stoff auch aus dem thierischen Horn, und nach den neusten Erfahrungen im Laboratorium des I. chemischen Institutes zu Berlin glaubt Verf. annehmen zu dürfen, dass er auch im Leime, Caseïn und manchen anderen Proteïnstoffen enthalten ist. Weiter ist Verf. überzeugt, dass kohlenstoffreichere Oxyaminosäuren noch in grösserer Zahl unter den Spaltungsproducten der Eiweisskörper vorhanden sind, denn es ist ihm gelungen, eine derselben, von der Formel $C_5H_9O_3N$, aus dem Leime zu isoliren. Da diese in Wasser äusserst leicht löslich ist, durch Phosphorwolframsäure aus verdünnter saurer Lösung nicht gefällt wird, und sich auch schwerer als die gewöhnlichen Monoaminosäuren in Form ihrer Ester gewinnen lässt, so bedurfte es zu ihrer

[8]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 175.
[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 177.

Isolirung eines neuen, recht umständlichen Scheidungsverfahrens, welches Verf. näher beschreibt. Die wässerige Lösung der Säure schmeckt stark süss und dreht nach links, $[\alpha]_D^{20^0}$ —81,04. Im Capillarrohre erhitzt, zersetzt sich die Verbindung gegen 270° unter Aufschäumen und Bräunung. Beim stärkeren Erhitzen wird sie zum grössten Theile in flüchtige Producte verwandelt, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn stark röthen, was auf die Anwesenheit von Pyrrol hindeutet (dieselbe Reaction erhält man übrigens auch bei anderen Oxyaminosäuren). Verf. hält es für sehr wahrscheinlich, dass die neue Aminosäure eine Oxypyrrolidin-α-carbonsäure ist. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2660.) β

Ueber Betaïnchloraurat.

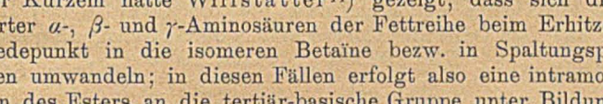
Von Richard Willstätter.

Die Widersprüche, welche zwischen den verschiedenen Angaben über das Betaïngoldsalz bestehen, glaubt Verf. aufklären zu können, durch die von ihm gemachte Beobachtung, dass das normal zusammengesetzte Betaïnchloraurat dimorph ist; es tritt in einer rhombischen Modification auf (hochschmelzendes Salz von E. Fischer) und in einer um 40—50° niedriger schmelzenden regulären (oktaëdrischen) Form. Ausserdem aber existiren die von E. Fischer beschriebenen Krystallisationen von zu niedrigem Goldgehalte, deren häufiges Auftreten die Untersuchung erschwerte. Für die Dimorphie des goldchlorwasserstoffsauren Betaïns lässt sich wohl die nämliche Erklärung heranziehen, wie für die bei mehreren anderen Tetraalkylammoniumsalzen beobachtete Isomerie. Am ähnlichsten dürfte der neue Fall der von Le Bel[10]) aufgefundenen Isomerie des Trimethylisobutylammoniumchlorides sein, welche sich durch die Dimorphie des Chloroplatinates verrieth. Verf. beschreibt die drei Modificationen näher. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2700.) β

Ueber die Einwirkung organischer Säureester auf tertiäre Basen.

Von Richard Willstätter und Walter Kahn.

Vor Kurzem hatte Willstätter[11]) gezeigt, dass sich die Ester dialkylirter α-, β- und γ-Aminosäuren der Fettreihe beim Erhitzen über den Siedepunkt in die isomeren Betaïne bezw. in Spaltungsproducte derselben umwandeln; in diesen Fällen erfolgt also eine intramoleculare Addition des Esters an die tertiär-basische Gruppe unter Bildung eines Ammoniumsalzes, entsprechend dem Schema:



Die Verf. haben nun beobachtet, dass die nämliche Reaction auch intermolecular überraschend leicht stattfindet. Trimethylamin addirt beispielsweise bei 80—160° Benzoësäuremethylester unter Bildung von Tetramethylammoniumbenzoat:

$$N(CH_3)_3 + C_6H_5.COOCH_3 = N(CH_3)_4.OOC.C_6H_5,$$

und es liefert mit Essigsäuremethylester Tetramethylammoniumacetat, und zwar in Folge einer Nebenreaction ein saures Salz. — Die Ester zweibasischer Säuren, Oxalsäuredimethylester und Phthalsäuredimethylester, vereinigen sich mit 1 Mol. Trimethylamin (schwieriger mit Triäthylamin) zum estersauren Tetraalkylammoniumsalz; in diesen Fällen beginnt die Addition schon in der Kälte und wird in der Hitze quantitativ. Dimethylanilin reagirt hingegen nicht mit Benzoësäuremethylester beim Erhitzen im Rohre bis auf ca. 300°. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2757.) β

Ueber die Darstellung aromatischer Guanidine.

Von Frederick J. Alway und Carey E. Vail.

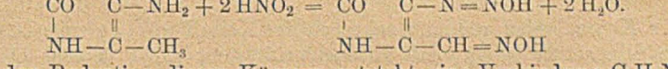
Die Verf. gehen zur Darstellung von aromatischen Guanidinen von Thioharnstoffen aus, welche mit Bleihydroxyd entschwefelt werden. Man löst den betreffenden Thioharnstoff und das entsprechende Amin in äquimolecularen Mengen in gewöhnlichem Alkohol und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade. Danach giebt man Bleihydroxyd im Ueberschusse zu und erhitzt weiter, bis ein abfiltrirter Theil der alkoholischen Lösung beim Kochen mit Bleihydroxyd keine Schwärzung mehr zeigt. Die Entschwefelung hängt von der Natur des Thioharnstoffs ab. Witt hat gezeigt, dass wahrscheinlich erst das Carbodiimid sich bildet und dieses sich dann mit der Base verbindet. Wurde Diphenylthioharnstoff verwendet, so war die Reaction nach 10 Min. beendet, wenn aber Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff und Di-*p*-tolylthioharnstoff benutzt wurden, so waren ½ bezw. 2 Std. erforderlich. Die Verf. haben die Guanidine als Nitrate isolirt und bisher diejenigen folgender Guanidine erhalten: Diphenyl-*m*-tolyl-, Phenyldi-*p*-tolyl-, *o*-Tolyldi-*p*-tolyl-, *m*-Tolyldi-*p*-tolyl-, Di-*o*-tolyl-*p*-tolyl-, Di-*o*-tolyl-*m*-tolyl- und Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolylguanidin. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **28**, 158.) γ

Ueber Diazoisonitrosomethyluracil und 4-Aminopyrazol.

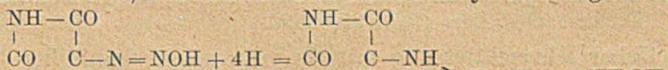
Von Georg Wollers.

(Mitgetheilt von Robert Behrend.)

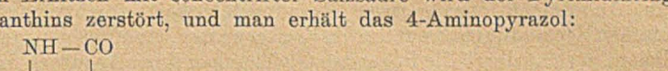
Aminomethyluracil wird durch Einwirkung zweier Molekeln salpetriger Säure in Diazoisonitrosomethyluracil übergeführt[12]):



Bei der Reduction dieses Körpers entsteht eine Verbindung $C_5H_4N_4O_2$, welche von Behrend als Isoxanthin bezeichnet und als ein Isindazol aufgefasst wurde, dessen Benzolkern durch den Pyrimidinring ersetzt ist:



Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird der Pyrimidinring des Isoxanthins zerstört, und man erhält das 4-Aminopyrazol:



Zur Isolirung des Aminopyrazols eignet sich am besten das Nitrat. (Lieb. Ann. Chem. *1902*. **323**, 279.) δ

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrrol.

Von G. Mazzara.

Durch Einwirkung von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Pyrrol erhält Verf. Pentachlorpyrrol C_4Cl_5N. In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Pyrrol in 250 g wasserfreiem Aether wurden mittels eines Hahntrichters 120 g Pyrrol tropfen gelassen. Nach 2 Tagen wird der Aether abdestillirt. Der Theil des Rückstandes, welcher zwischen 200° und 215° destillirt, besteht aus dem genannten Producte. (Gazz. chim. ital. *1902*. **32**, 2. Vol., 28.) ζ

Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde und Ketone.

Von Martin Freund und Alfred Schander.

Bezugnehmend auf die Arbeit von C. Neuberg und W. Neimann[13]) über eine Methode zur Isolirung von Aldehyden und Ketonen erinnern die Verf. daran, dass sie sich schon vor 6 Jahren[14]) mit dem Thiosemicarbazid beschäftigt und auch die Frage erwogen haben, ob sich dieser Körper an Stelle des schwerer zugänglichen Semicarbazides zur Charakterisirung und Isolirung von Aldehyden und Ketonen eigne. Die Verf. haben damals eine Anzahl von Aldehyden und Ketonen auf ihr Verhalten gegen Thiosemicarbazid geprüft und gefunden, dass dieselben mit ihm leicht in Reaction treten. Die Thiosemicarbazone zeigten sich löslich sowohl in concentrirten Säuren, als auch in Alkalien. Durch Kochen in verdünnten Säuren wurden sie leicht in ihre Componenten gespalten. Es werden die Thiosemicarbazone beschrieben von Acetaldehyd, Citral, Benzaldehyd, *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Vanillin, Aceton, Acetessigester, Succinylbernsteinsäureester, Diketohexamethylen. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2602.) β

Ueber die Isolirung von Ketosen. II.

Von Carl Neuberg.

Vor Kurzem hat Verf.[15]) gezeigt, dass man im asymmetrischen Methylphenylhydrazin $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$ ein vortreffliches Mittel zur Unterscheidung einiger Aldehyde und Ketone der Zuckerreihe und zur Isolirung der letzteren besitzt, indem sich nur die betreffenden Ketosen zur Bildung eines Methylphenylosazons befähigt erwiesen. Das Methylphenylhydrazin wirkt nun in der gleichen Weise auf die Ketozucker aller Reihen. Das Verhalten zu Methylphenylhydrazin ist also eine allgemeine Reaction auf Ketosen. In Form der Methylphenylosazone hat Verf. nun die Ketosen isolirt, welche zur Reihe des *i*-Erythrites, Adonites, Xylites und Dulcites gehören. Ferner war es möglich, mit Hülfe der Methylphenylhydrazinreaction zwei Fundamentalsynthesen der Kohlenhydratgruppe, die der Acrose und Tetrose, von einer neuen Seite zu beleuchten. Auf die Einzelheiten der interessanten Arbeit kann hier leider nicht eingegangen werden. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2626.) β

Ueber eine Methylcyklohexanose.

Von N. Zelinsky und M. Roschdestwensky.

Lässt man Brom auf Methyl-(1)-cyklohexanon-(3) unter verschiedenen Bedingungen einwirken, so entsteht (in wenig guten Ausbeuten) ein Bromirungsproduct, das bei 106—107° (unter 13 mm Druck) siedet und nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther den Schmelzpunkt 83° bis 85° zeigt. Dieses krystallinische Methyl-(1)-bromcyklohexanon-(3) ist optisch activ; $[\alpha]_D$ in Toluollösung = —47,9°. Trägt man das Bromid in concentrirte wässerige Kalilösung ein, so lässt sich sofort mit Aether eine bromfreie Substanz extrahiren, die sich als ein Ketonalkohol erwies (Siedep. 85—86° unter 12 mm). Dieser ist ebenfalls optisch activ, $[\alpha]_D$ = 21,6°; seine Constitution mag durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

[10]) Compt. rend. *1890*. **110**, 144.
[11]) D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 584.
[12]) Lieb. Ann. Chem. *1888*. **245**, 213.
[13]) D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2049; Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 182.
[14]) D. chem. Ges. Ber. *1896*. **29**, 2506.
[15]) Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 98.

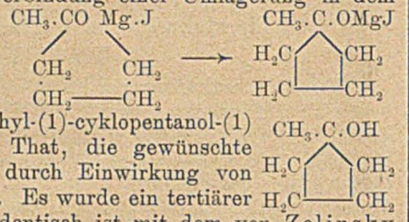
$$\text{I. } CH_3.CH<\begin{matrix}CH-CO\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2, \quad \text{II. } CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH.OH.$$

Dieser Ketonalkohol reducirt schon in der Kälte Fehling'sche Lösung, sowie Silbernitratlösung; mit Eisenchloridlösung giebt er eine charakteristische roth-violette Färbung. Seinem allgemeinen Charakter nach steht er den einfachsten Glykosen nahe; die Verf. schlagen für ihn den Namen Methylcyklohexanose oder auch Methylcyklohexanolon vor. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2695.) *β*

Ueber Ringschliessung mittels magnesiumorganischer Verbindungen. — Eine Totalsynthese des Methylcyklopentans.

Von N. Zelinsky und A. Moser.

In Anbetracht der grossen Reactionsfähigkeit von magnesiumorganischen Verbindungen konnten die Verf. erwarten, eine Reaction zu verwirklichen, welche durch die folgenden Gleichungen ihren Ausdruck findet: $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.J + Mg = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.Mg.J$. Das entstandene Jodmagnesiumacetobutyl enthält nun eine Ketogruppe, welche zu dem an das Magnesium gebundenen Kohlenstoffatom die in stereochemischer Hinsicht begünstigte Lage 1,5 einnimmt. Man konnte demnach annehmen, dass diese Verbindung einer Umlagerung in dem Sinne der Ringschliessung:



unterliegen könnte. Dieses theoretisch zu erwartende Umlagerungsproduct muss bei der Einwirkung von Wasser zur Bildung von Methyl-(1)-cyklopentanol-(1) führen. Es gelang auch in der That, die gewünschte Reaction zu Stande zu bringen durch Einwirkung von Magnesium auf Acetobutyljodid etc. Es wurde ein tertiärer Alkohol erhalten, der zweifellos identisch ist mit dem von Zelinsky und Namjetkin[16]) auf anderem Wege erhaltenen Methyl-(1)-cyklopentanol-(1). — Durch Behandlung desselben mit conc. Jodwasserstoffsäure und Reduction des Jodides durch Zinkstaub in Eisessiglösung wurde das schon früher beschriebene Methylpentamethylen erhalten. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2684.)

Ueber die Constitution des Auramins und über die Salze des Phenyliminobenzophenons.

Von C. Graebe.

Gelegentlich einer Arbeit über die Imine des Benzophenons hatte Verf. auf die grosse Analogie dieser Verbindungen mit dem Auramin hingewiesen und daraus den Schluss gezogen, dass das Auramin nicht nur als freie Base, sondern auch in den Salzen als ein Amin aufzufassen sei. Die vorliegende Arbeit, in der neue Beobachtungen über Phenyliminobenzophenon, über Methylauramin und Phenylauramin mitgetheilt werden, bestärkt den Verf. in der Ansicht, dass die Iminformel und nicht die von Stock zuerst vorgeschlagene chinoide Formel des Auraminchlorhydrates allen Thatsachen am besten Rechnung trägt. Auch die von Hantzsch und Osswald über die Leitfähigkeit der Auraminbase erhaltenen Resultate stehen mit dieser Auffassung nicht im Widerspruche. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2615.) *β*

Zur Kenntniss des Bisnitrosylbenzyls und der bei seiner Bildung entstehenden Nebenproducte.

Von Wilhelm Behrens.

(Mitgetheilt von Robert Behrend.)

Bei der Oxydation des *β*-Benzylhydroxylamins mit Chromsäure erhielten Behrend und König[17]) das Bisnitrosylbenzyl, welchem sie unter Vorbehalt die Constitutionsformel $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.N-O\\ \quad\quad | \quad\quad |\\ \quad O-N.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$ zuertheilten. Daneben entstand Benzaldoxim und in nicht unbeträchtlicher Menge ein alkaliunlösliches Oel, aus dem sich in sehr geringer Menge bei 197—198° schmelzende Krystalle absetzten, deren Analyse annähernd der Formel $C_{14}H_{13}N_2O$ entsprechende Zahlen ergab. Später haben Bamberger und Renauld[18]) durch Oxydation des Benzylhydroxylamins mit Nitrosobenzol einen Körper $C_{28}H_{28}N_4O_2$ vom Schmelzp. 210—211° dargestellt. Sie nannten denselben Bisazoxybenzyl und sprachen die Vermuthung aus, dass er mit der oben genannten Verbindung identisch sei. Verf. hat nun festgestellt, dass der bei 198°, in reinem Zustande bei 208° schmelzende Körper nicht mit dem Bisazoxybenzyl identisch ist, sondern vielmehr mit dem Benzaldoximanhydrid, welches Bamberger und Szolayski[19]) durch Oxydation des *β*-Benzylhydroxylamins mit Luftsauerstoff erhalten haben. Verf. beschreibt seine Versuche, die Verbindung $(C_{14}H_{14}N_2O)_2$ in besserer Ausbeute zu erhalten, das Benzaldoximanhydrid, die Untersuchung der alkaliunlöslichen Oele, welche sich bei der Oxydation des Benzylhydroxylamins bilden und Benzaldehyd, Benzoësäurebenzylester, sowie wahrscheinlich Benzoënitril enthalten, und das Verhalten des Bisnitrosylbenzyls gegen Chlorwasserstoff, wobei sich Benzoylhydrazin, $C_6H_5CO.NH.NH_2$, und Benzalbenzoylhydrazin, $C_6H_5CO.NH.N:CHC_6H_5$, bilden. (Lieb. Ann. Chem. *1902.* **323**, 265.) *δ*

[16]) Chem.-Ztg. *1902.* **26**, 357.
[17]) Lieb. Ann. Chem. *1891.* **263**, 210.
[18]) D. chem. Ges. Ber. *1897.* **30**, 2279.
[19]) D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3193.

Condensation des Dimethylaminobenzaldehydes mit *β*-Naphthol.

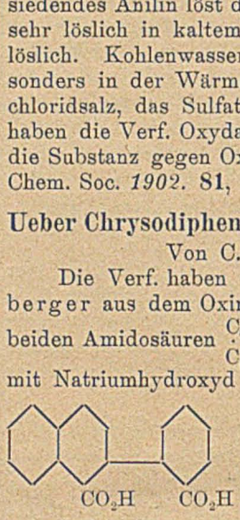
Von John Theodore Hewitt, Alfred John Turner und Sidney Wallace Bradley.

Wenn eine Eisessiglösung von Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol.) und *β*-Naphthol (2 Mol.) mit concentrirter Salzsäure (2 Mol.) angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur eine Woche lang stehen gelassen wird, so setzen sich Krystalle ab, die, aus Eisessig umkrystallisirt, kleine harte, glänzende Prismen darstellen. Beim Erhitzen werden sie bei etwa 150° etwas dunkel und schmelzen bei 215° unter Zersetzung. Die Krystalle stellen das Hydrochlorid einer Base $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_{10}H_6.OH)_2$ dar. Eine Probe des Chlorides, welche einige Monate aufbewahrt worden war, zeigte einen niedrigeren Schmelzpunkt. Das Salz wurde nun in Eisessig gelöst und mit einem Ueberschusse an concentrirter Salzsäure versetzt und die Lösung ein paar Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die siedende Lösung wurde heiss filtrirt. Die nach dem Erkalten gesammelten Krystalle schmolzen nun bei 257°. Die Analyse der Krystalle wies auf den Verlust von 1 Mol. Wasser hin. Salze der Base $C_{29}H_{23}ON$ werden sofort erhalten, wenn die Condensation in heisser Lösung ausgeführt wird. Die freie Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Xylol farblose Prismen, welche bei 214—215° (corr.) schmelzen. Die Substanz ist sehr leicht löslich in heissen oder kalten Pyridinbasen; siedendes Anilin löst die Verbindung vollkommen auf, sie ist aber nicht sehr löslich in kaltem Anilin; in Alkohol ist die Substanz sehr wenig löslich. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe lösen sie sehr leicht, besonders in der Wärme. Die Verf. beschreiben das Chlorid, das Platinchloridsalz, das Sulfat, das Pikrat, die Methyljodidverbindung. Ferner haben die Verf. Oxydationsversuche unternommen, welche zeigten, dass die Substanz gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig ist. (Journ. Chem. Soc. *1902.* **81**, 1207.) *γ*

Ueber Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphthalin-1,2-dicarbonsäure).

Von C. Graebe und R. Gnehm junior.

Die Verf. haben gefunden, dass die von Graebe und Hönigsberger aus dem Oxim des Chrysochinons durch Umlagerung erhaltenen beiden Amidosäuren $\begin{matrix}C_6H_4.CO.NH_2\\C_{10}H_6.CO_2H\end{matrix}$ und $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\C_{10}H_6.CO.NH_2\end{matrix}$ beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd sich in die 2-Phenylnaphthalin-1,2-dicarbonsäure verwandeln. Die Verf. nennen diese Säure Chrysodiphensäure. Sie schmilzt bei 199° (corr.); sie ist sehr wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser und reichlich in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, wird sie, wie die Diphensäure, in ein Anhydrid verwandelt, welches einen Siebenring enthält:



Durch concentrirte Schwefelsäure entstehen bei gewöhnlicher Temperatur gleichzeitig zwei Monocarbonsäuren; die eine leitet sich von einem bisher nicht bekannten Isochrysoketon und die zweite von dem bekannten Chrysoketon ab. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 2744.) *β*

Ueber Camphonitrophenol.

Von G. Ponzio.

Das von Cazeneuve durch ein umständliches Verfahren erhaltene Camphonitrophenol $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(NO_2)\\ \|\\ COH\end{matrix}$ erhält Verf. am einfachsten durch Einwirkung von Salpetersäure (1,37) auf Isonitrosocamphor $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(NOH)\\ |\\ CO\end{matrix}$.

(Gazz. chim. ital. *1902.* **32**, 2. Vol., 34.) *ζ*

Alkaloide der Colombowurzel.

Von J. Gadamer.

Die bis jetzt erzielten Ergebnisse der Untersuchung lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Colombowurzel (Jateorrhiza Calumba) mindestens zwei berberinartige, aber mit Berberin nicht identische Alkaloide enthält. Dieselben sind gelb gefärbt und gehen bei der Reduction in farblose Hydroverbindungen über. Die Colombo-Alkaloide sind quaternäre Basen, die bei der Reduction in tertiäre Hydroverbindungen übergehen. Verf. wird die Untersuchung fortsetzen. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 450.) *s*

Zur Genese der Naphthene und der Naphthensäuren. Von Ossian Aschan. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung" berichtet worden[20]). (Lieb. Ann. Chem. *1902.* **324**, 1.)

Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. (10. Mittheil.) Von Wilhelm Zopf. (Lieb. Ann. Chem. *1902.* **324**, 39.)

Zur Kenntniss der Terpene. Von O. Wallach. 56. Abhandlung. Ueber Terpineol. (Mitbearbeitet von O. Rahn.) — 57. Abhandl. Ueber ein neues Trimethylhexenon, $C_9H_{14}O$, und Trimethylhexanon, $C_9H_{16}O$, sowie über *ββ*-Dimethylpentanon. (Mitbearbeitet von A. Scheunert.) — 58. Abhandlung. Ueber Isomerisirung cyklischer Kohlenwasserstoffe und Ketone. (Mitbearbeitet von M. Franke.) (Lieb. Ann. Chem. *1902.* **324**, 79, 97, 112.)

[20]) Chem.-Ztg. *1902.* **26**, 726.

Einwirkung substituirender Agentien auf Benzolazo-β-naphthol. Von J. T. Hewitt und S. J. M. Auld. (Journ. Chem. Soc. *1902*. **81**, 1202.)

Di-*sec.*-oktyltartrat und Di-*sec.*-oktyldibenzoyltartrat. Von John Mc Crae. (Journ. Chem. Soc. *1902*. **81**, 1221.)

Reactionen zwischen sauren und basischen Amiden in flüssigem Ammoniak. Von Edward C. Franklin und Orin F. Stafford. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **28**, 83.)

Ueber die moleculare Umlagerung von Thiocyanacetaniliden in labile Pseudothiohydantoine, sowie über die moleculare Umlagerung der letzteren in stabile Isomere. Von Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **28**, 121.)

Ueber directe Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt cyklischer Polymethylencarbonsäuren. Von N. Zelinsky. Auch hierüber wurde schon in der „Chemiker-Zeitung"[21]) kurz berichtet. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2687.)

Synthese der Benzoësäure und der α-Toluylsäure als Vorlesungsversuch. Von N. Zelinsky. Ebenfalls bereits gebracht[22]). (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2692.)

Ueber den 2,4-Dinitrobenzaldehyd. (II. Mittheilung.) Von Franz Sachs und R. Kempf. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2704.)

Ueber structurisomere Quecksilber-Cyanurate. Von A. Hantzsch. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2717.)

Ueber 9-Aminophenanthren. Von R. Pschorr und J. Schröter. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2726.)

Ueber das 9-Amino-10-oxyphenanthren (Vahlen's „Morphigenin") und 9,10-Diaminophenanthren. Von R. Pschorr. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2729.)

Ueber einige Derivate des Desylamins und des Phenanthrenchinons. Von R. Pschorr und F. Brüggemann. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2740.)

Ueber die Hofmann'sche Reaction (Ueberführung der Amide in Amine). Von C. Graebe und S. Rostowzeff. Hierüber ist schon eine kurze Mittheilung in der „Chemiker-Zeitung"[23]) gebracht worden. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 2747.)

Ueber Scopolamin und Scopolin. Von E. Schmidt. (Apoth.-Ztg. *1902*. **17**, 592.)

Nachweis des Diphenylensulfids im Steinkohlentheer. Von J. Boes. (Apoth.-Ztg. *1902*. **17**, 638.)

Synthese des Indigblaues aus *o*-Nitroacetophenon. Von R. Camps. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 423.)

Ueber die Bromirung der Benzimidazole. Von W. Baczyński und St. Niementowski. (Anzeig. Akad. d. Wissensch. Krakau, *1902*, 421.)

4. Analytische Chemie.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser.

Von Rudolf Woy.

Verf. führt aus, dass zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser die Methode von Devarda sich sehr gut eigne, wenn man geringfügige Abänderungen bei derselben innehält. Er beschreibt eingehend den Gang des Verfahrens. Die Methode ist sehr genau (man kann auf eine Genauigkeit von 2 mg N_2O_5 in 1 l rechnen) und so bequem, dass sie nebenbei ausgeführt werden kann. (Ztschr. öffentl. Chem. *1902*. **8**, 301.) β

Jodometrie der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium.

Von E. Rupp.

Verf. zeigt, dass obige Superoxyde in ihren käuflichen Formen sich auf ihren Gehalt an Superoxyd gut jodometrisch im Sinne der Umsetzungsformel: $\overset{II}{M}O_2 + 4HCl + 2KJ = \overset{II}{M}Cl_2 + 2KCl + 2H_2O + J_2$ prüfen lassen. Die Umsetzung mit Jodkalium erfolgt in schwach salzsaurer Lösung und die Zurücktitrirung des ausgeschiedenen Jodes mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung mit Stärkelösung als Indicator. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat entspricht 0,0072 g CaO_2; 0,002797 g MgO_2; 0,008472 g BaO_2; 0,0157 g $BaO_2 + 8H_2O$; 0,00597 g SrO_2 und 0,0039 g Na_2O_2. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 437.) s

Die trockene Quecksilberprobe.

Von R. Biewend.

Verf. beschäftigt sich mit Verbesserungen der Eschka'schen Golddeckel-Probe. Dabei wird angegeben, dass Jordan 1837 dieselbe Probe schon gelehrt und benutzt habe. Die Mängel der Eschka'schen Probe bestehen darin, dass nicht mehr Quecksilber im Probegute sein darf, als die untere Fläche des Goldschälchens im condensirten Zustande festhalten kann; man kann also bei der angegebenen Grösse des Golddeckels nicht mehr als 0,15—0,2 g Quecksilber in der zu untersuchenden Substanz haben. Für reichere Erze gab die Methode ungenaue Resultate. Die an der Unterseite des Deckels condensirte Quecksilbermenge bleibt während der Dauer der Destillation der Einwirkung der Hitze vom heissen Tiegelrande und der glühenden Eisenfeil-Decke im Tiegel ausgesetzt, wodurch Verflüchtigungsverluste entstehen. Verf. ersetzt die Eisenfeile durch Kupferfeile und bedeckt mit einer Schicht Magnesia, oder Kieselguhr und Asbest. Das Kühlwasser wird während der Operation erneuert und die Destillation in 2 Abschnitte zerlegt, indem man die Hauptmenge des Quecksilbers mit einer Spiritusflamme (10 Min.) austreibt, dann den Deckel durch einen anderen ersetzt und den Tiegelboden 10 Min. auf Rothgluth erhitzt. Der Porzellantiegel wird in einen in Asbestpappe gemachten runden Ausschnitt eingesetzt, wodurch bewirkt wird, dass der Deckelrand von der Flamme nicht direct erwärmt wird. Die so modificirte Probe ergiebt sehr gute Resultate. Die vom Verf. verwendeten Goldschälchen sind 10—12 g schwer, die flache Höhlung hat $3^1/_2$—4 cm Durchmesser und 0,75 cm Tiefe, der Rand ist 0,5 cm breit. Das Probegut wird fein gerieben, über Schwefelsäure getrocknet und so viel eingewogen, dass der Quecksilbergehalt nicht mehr als 0,15 g beträgt. Auf die Probe kommt eine 0,3—0,5 cm hohe Kupferfeilschicht und hierauf eine Schicht von Magnesia. Beide Goldschälchen werden wiederholt ausgeglüht und gewogen auf einem Porzellantiegel, der auf der Waage bleibt. Die Probe eignet sich nicht nur für Zinnober, sondern auch für andere Quecksilberverbindungen. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 441.) u

Das Verhalten der cadmiumhaltigen Zinkerze und Zinklegirungen vor dem Löthrohre und die Nachweisung des Cadmiums und Zinks auf diesem Wege.

Von R. Biewend.

Die Löthrohrproben zeigen kaum den Cadmiumgehalt in einem Erze an, wenn derselbe nicht wenigstens 1 Proc. beträgt; so reiche Erze sind aber selten. Nach Angabe des Verf. erhält man jedoch unter Umständen da, wo der braune Oxydbeschlag überhaupt nicht mehr auftritt, einen Anlaufbeschlag. Dieser besteht aus einem mattschwarzen, russähnlichen Ringe, dessen innerer Rand einen tiefblau bis violett schillernden Saum bekommt. Der Anlaufring bildet sich meist vor dem Zinkbeschlage. Diese Erscheinung wurde auch mit Messingblech erhalten, die Empfindlichkeit der Probe beträgt ca. 0,002 in 1 g. Ausser Antimon und Wismuth und einigen selteneren Elementen beeinträchtigt namentlich Blei die Cadmiumreaction. Verf. studirt deshalb noch das Verhalten der cadmiumhaltigen Zinkerze und Zinklegirungen beim Erhitzen in der einseitig geschlossenen Glasröhre und die Nachweisung von Cadmium und Zink in derselben. Er lenkt die Aufmerksamkeit auf das silberweisse Cadmiumdestillat (Metallspiegel) mit dem begleitenden dunkelbraunen, in der Hitze grauen Sublimate von Cadmiumoxyd. Als geeignetes Reductionsmittel benutzt Verf. entwässertes Kaliumoxalat. Blei, Wismuth und Zinn geben dabei keinen Beschlag, Antimon nur, wenn es als Sulfid vorhanden ist. Zink und Zinklegirungen geben auch ohne Zuschlag das Cadmiumsublimat. Bei natürlichen Zinkspathsorten, welche direct ohne Reductionsmittel den Cadmiumspiegel geben, wirken Ferro- und Manganocarbonat als Reductionsmittel, bei Galmeisorten war es ein Bitumengehalt. Bei sulfidischen Erzen benutzte Verf. Eisen, Mangan, Aluminium, Magnesium, diese zersetzen aber nicht nur das Sulfid, sondern auch das Oxyd des Cadmiums, ebenso wirken sie zersetzend auf Zinkverbindungen. Verf. macht noch ausführliche Angaben über Ausführung der Probe, die Trennung des Cadmium- vom Zinkbeschlage und über die Empfindlichkeit der Probe (bei Prüfung von Zinkblech, Messing, Zinkblende). Im Erze beträgt die geringste nachzuweisende Menge 0,00025 mg, bei Legirungen ein Gehalt von 0,0005—0,0001 Proc. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 413, 425.) u

Ueber die quantitative Trennung von Zink und Kobalt.

Von Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky.

Die Verf. haben einige der zur Trennung des Kobaltes von Zink dienenden Methoden einer kritischen Untersuchung unterzogen. Nach den vorliegenden Versuchen erhält man bei der quantitativen Trennung des Zinkes vom Kobalt die genausten Resultate, wenn man aus der Cyankaliumlösung beider Metalle das Zink als Sulfid fällt und dann nach Zerstörung des complexen Kaliumkobalticyanides das Kobalt abscheidet. Etwas weniger scharfe, aber immer noch befriedigende Resultate giebt die Abscheidung des Zinksulfides aus schwach essigsaurer Lösung. Die vielfach empfohlene Methode der Abscheidung des Kaliumkobaltinitrites giebt, in der üblichen Weise ausgeführt, bei Anwesenheit von Zink ungenaue Werthe, da das Kaliumkobaltinitrit wesentliche Mengen des Zinks chemisch bindet. Bessere Resultate erhält man jedoch, wenn man, statt neutrale Salzlösungen anzuwenden, dieselben essigsauer macht und sie in den Ueberschuss des angesäuerten Kaliumnitrites einfliessen lässt. Immerhin bleibt der Fehler in der Zinkbestimmung auch hier noch auf der Höhe von 1 Proc. der angewandten Menge. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **32**, 84.) δ

Ueber die quantitative Trennung des Zirkons vom Eisen.

Von A. Gutbier und G. Hüller.

Das Verfahren, welches die Verf. ausprobirt haben, gründet sich auf die Thatsache, dass Eisenoxyd beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zu metallischem Eisen reducirt wird, während das Zirkonoxyd bei einer solchen Behandlung sein Gewicht nicht im Mindesten verändert. Aus

[21]) Chem.-Ztg. *1902*. **26**, 460.
[22]) Chem.-Ztg. *1902*. **26**, 531.
[23]) Chem.-Ztg. *1902*. **26**, 206.

der Gewichtsdifferenz, welche der an Eisen gebundenen Sauerstoffmenge entspricht, lässt sich so einfach der Eisengehalt des Oxydgemisches berechnen. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 92.) δ

Die volumetrische Bestimmung von Bleisalzen.

Von R. C. Cowley und J. P. Catford.

Die veröffentlichten volumetrischen Verfahren zur Bestimmung von Bleisalzen sind weniger genau als die gravimetrischen Verfahren. Die Verf. stellen nun fest, dass die directe Titration des gefällten Bleioxalates befriedigende Resultate giebt und einfach auszuführen ist, wenn man genau nach der Beschreibung der Verf. arbeitet. Das Verfahren der Verf. dürfte zur Prüfung des officinellen Liquor Plumbi subacetatis sich eignen. (Pharm. Journ. *1902.* 4. Ser. **15**, 149.) γ

Ueber die Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Blute und im Harne mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure.

Von N. M. Meissel.

Verf. resümirt seine sehr ausführliche Arbeit, wie folgt: Harnstoff zersetzt sich vollständig beim Erhitzen in 5-proc. Salzsäurelösung in geschlossenem Gefässe bei einer Temperatur von 180° und einer Dauer von 2 Stunden. Amidosäuren spalten unter diesen Umständen keinen Stickstoff ab, Kreatin dagegen 9,35 Proc. seines Stickstoffgehaltes. Harnstoff zersetzt sich ebenfalls vollständig beim Erhitzen in 5-proc. Salzsäurelösung bei 135—140° in 3 Stunden, Kreatin spaltet unter gleichen Umständen 0,5 Proc. seines Stickstoffs ab. Beim Erhitzen wässeriger Lösungen von reinem Harnstoff, ohne Salzsäure, werden bei 135—140° in 3 Stunden 40—46 Proc. Stickstoff abgespalten. — Zur Bestimmung des Harnstoffs wird vom Verf. eine Methode angegeben. (Farmaz. Journ. *1902.* **41**, 491.) α

Die Oxydation und Bestimmung der Harnsäure und harnsauren Salze.

Von J. F. Tocher.

Das Verfahren des Verf. beruht auf der Umwandlung der Harnsäure in Harnstoff durch Chromsäureanhydrid und der nachfolgenden Bestimmung des so gebildeten Harnstoffs mittels Natriumhypobromitlösung. Verf. theilt auch einige Versuche mit, die den Verlauf der Reaction aufklären, welche während der Titrirung der Harnsäure nach Hopkins' Methode stattfindet. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit des sauren harnsauren Ammoniums und nachfolgender Titrirung des abgeschiedenen harnsauren Salzes bei 60° C. mit $\frac{n}{20}$-Kaliumpermanganatlösung. (Pharm. Journ. *1902.* 4. Ser. **15**, 174.) γ

Verbesserung der Digestionsmethoden.

Von Plahn.

Die vom Verf. erdachte Modification besteht darin, eine gewogene, aber beliebige Menge Rübenbrei zur Analyse zu benutzen und dieser ein entsprechendes variables Volumen Digestionsflüssigkeit (aus einer zweckmässig eingerichteten Bürette) zuzusetzen, dessen jedesmaliger Betrag aus einer Tabelle abgelesen wird, und die nach bestimmten Vorschriften aus Wasser (oder Alkohol) und Bleiessig zurecht gemischt ist. (Centralbl. Zuckerind. *1902.* **10**, 1114.) λ

Ueber Rübenanalyse.

Von Zamaron.

Die Extraction und die wässerigen Digestionsverfahren geben bei richtiger Ausführung stets identische Resultate, die alkoholische Digestion kann zu den nämlichen Werthen führen, verlangt aber bis 9 Std. Zeitdauer, um vollständig zu sein. Der in irgend welcher Weise ausgezogene Zucker ist wirklich Rohrzucker, und es giebt keine rechtsdrehenden, bei der Analyse angeblich täuschenden Nichtzuckerstoffe, daher auch keine durch sie verursachten scheinbaren Verluste bei der Diffusion etc. Die für alle Rüben sicherste Methode bleibt die heisse, wässerige Digestion. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **20**, 103.) λ

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Zuckerfabrikproducten.

Von Andrlik.

Nimmt man diese Bestimmung ohne Zusatz von Oxydationsmitteln vor, so liefern manche Bestandtheile, z. B. die Amine, sowie Betaïn und dergl. (die selbst mit Schwefelsäure Amine abspalten), nicht quantitativ Ammoniak, sondern theilweise Amine, wodurch in quantitativer Hinsicht unter Umständen Fehler geringen Grades entstehen können; in qualitativer Hinsicht kann aus dem Auftreten solcher Amine zurückgeschlossen werden, dass das untersuchte Product Substanzen genannter Art enthielt. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. *1902.* **26**, 667.) λ

Alkalität der Rohzucker.

Von Rose.

Verf. hält dafür, dass als Indicator nur Lackmus benutzt werden darf, Phenolphthaleïn aber als ganz unbrauchbar zu verwerfen ist. Als Beweis hierfür führt er an, dass sich concentrirte Schwefelsäure auf Zusatz festen, gepulverten oder in Alkohol gelösten Phenolphthaleïns sofort roth färbt, demnach als alkalisch anzusehen wäre, während umgekehrt (nach Herberger) stark alkalischer Bleiessig sauer reagirt. (D. Zuckerind. *1902.* **27**, 1421.) λ

Untersuchung der Rohzuckerfabriks-Producte.

Von Herzog.

Verf. bespricht diesen Gegenstand eingehend und weist auf die grosse Wichtigkeit der sachgemässen Entnahme und Aufbewahrung der Proben hin. (D. Zuckerind. *1902.* **27**, 1422.) λ

Ueber die van Deen'sche Reaction zur Erkennung von Blutflecken.

Von D. Vitali.

Unter den für die Erkennung des Blutes gegebenen Reactionen ist zweifellos diejenige von van Deen (Reaction der Guajakharztinctur bei gleichzeitigem Zufügen von altem ozonisirten Terpentinöle) die empfindlichste. Sie ist aber nicht charakteristisch, da es ausser vielen mineralischen Substanzen (welche, ohne Vermittler, direct die genannte Tinctur bläuen), auch mehrere, kein Hämoglobin enthaltende organische oder thierische Substanzen giebt, welche die blaue Färbung erzeugen, und welche übrigens auch wegen anderer, den Proteïnstoffen zukommender Eigenschaften, mit Blut verwechselt werden könnten. Solche Substanzen sind, wie Verf. erkannt hat, der Eiter und alle thierische Leukocyten enthaltenden Secrete, in denen Verf. die Anwesenheit einer Oxydase annimmt. Dies ist die Ursache dafür, dass die Lehrbücher dieser Reaction wenig Bedeutung für die Ermittelung des Blutes zuerkennen. — Verf. hat aber nun festgestellt, dass, während die Bläuung der Guajakharztinctur durch Hämoglobin die gleichzeitige Anwesenheit von Terpentinöl als unentbehrliche Bedingung hat, so dass Hämoglobin nicht als ein direct oxydirendes Agens, sondern als ein Vermittler der Oxydation betrachtet werden darf, die Guajaktinctur von Eiter und den anderen ähnlichen Secreten direct und ohne Terpentinöl gefärbt wird. Um daher die van Deen'sche Reaction für die Anwesenheit des Blutes als beweisend zu benutzen, genügt es, dass man zu dem Untersuchungsmateriale zuerst die Tinctur, um die Anwesenheit eines directen Oxydirungsmittels auszuschliessen, und später das Terpentinöl hinzufügt. In ein kleines Reagensglas wird ein wenig (eine Spur) des verdächtigen Materiales (trockenes Blut oder beflecktes Gewebe oder wässerige Lösung des als Blut angesehenen Stoffes) mit einigen Tropfen frischer alkoholischer Guajakharztinctur eingeführt; die Mischung wird bis auf 40—50° erwärmt: findet eine Bläuung statt, so ist ein directes mineralisches oder thierisches Oxydirungsmittel anwesend, und die Reaction kann nicht weiter zur Ermittelung des Blutes herangezogen werden; bleibt sie farblos, dann werden noch einige Tropfen Terpentinöl hinzugefügt, und die erscheinende blaue Färbung gilt jetzt für die Anwesenheit von Blut als beweisend. Hier ist zu bemerken, dass auch Eisenoxydulsulfat ein indirectes Oxydirungsmittel ist und sich wie das Hämoglobin verhält; auch die Anwesenheit dieses Salzes sollte daher ausgeschlossen werden. Wenn bei diesem Verfahren die Fehlerquellen ausgeschlossen sind, wird die bisher gering geschätzte van Deen'sche Reaction höchst werthvoll. Während, wie bekannt, bei mit Rost gemischten Blutflecken, wie bei Blut, welches einer 165° erreichenden Temperatur ausgesetzt wurde, die Häminkrystalle nicht zu erhalten sind, wie auch bei in Fäulniss übergegangenem Blute, kann doch immer die van Deen'sche Reaction nützlich und mit Erfolg ausgeführt werden. (Giorn. di Farmac. di Trieste *1902.* **7**, 193.) ζ

Die volumetrische Bestimmung von Natriumphosphat und Natriumarsenat. Von F. R. Dudderidge und J. S. Hill. (Pharm. Journ. *1902.* 4. Ser. **15**, 138.)

Zur Theorie der maassanalytischen Indicatoren. Von C. Glücksmann. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1902.* **40**, 937.)

Calciumcarbonat in der Sättigungsanalyse. Von O. Schmatolla. (Apoth.-Ztg. *1902.* **17**, 601.)

Verhalten der arsenigen Säure bei der Marsh'schen Arsenprobe. Von J. Schindelmeiser. (Ztschr. öffentl. Chem. *1902.* **8**, 306.)

Ueber einen seltenen Fall von Phosphornachweis. Von J. Schindelmeiser. (Ztschr. öffentl. Chem. *1902.* **8**, 310.)

Eine neue Reaction auf Kobalt. Von J. L. Danziger. Hierüber ist in der „Chemiker-Zeitung" bereits berichtet worden[24]). (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 78.)

Apparat zur automatischen Rauchgasanalyse. Von Leurson und Lallemant. (Sucr. indigène *1902.* **60**, 322.)

Zucker-Veraschung. Von Steffens. (D. Zuckerind. *1902.* **27**, 1389.)

5. Nahrungsmittel-Chemie.

Die klimatischen Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung verschiedener Aepfelsorten.

Von R. Otto.

Im Herbste des Jahres 1898 und 1900 wurde seitens der chemischen Abtheilung der Versuchsstation des Kgl. pomologischen Institutes zu Proskau eine grössere Anzahl von Aepfelsorten auf ihre chemische Zusammensetzung, insbesondere auf die bei der Obstweinbereitung in Betracht kommenden Bestandtheile, hin untersucht. Es sollte besonders festgestellt werden, 1. ob sich in der chemischen Zusammensetzung

[24]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 215.

der gleichen Aepfelsorten in den beiden Untersuchungsjahren 1898 und 1900 „wesentliche Unterschiede“ und event. „welche“ zeigten; 2. ob im bejahenden Falle diese Unterschiede wesentlich durch die verschiedenen Witterungsverhältnisse (Niederschläge, Wärme), die in Proskau in den verschiedenen Jahreszeiten geherrscht haben, bedingt sind. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen geht nun hervor, dass die Aepfelsorten von 1900 gegenüber den gleichen Sorten von 1898 ganz erhebliche Unterschiede aufweisen, und zwar bestehen dieselben in Folgendem: Im Jahre 1900 war die Mehrzahl (zwei Drittel) der gleichen Aepfelsorten bedeutend früher, manchmal um 14 Tage (in einigen Fällen um 22 und 45 Tage) früher lagerreif als 1898. Das specifische Gewicht des Mostes und dementsprechend die Oechslegrade des Mostes sind in der Hälfte der Fälle im Jahre 1900 höher als 1898. Einen ganz bedeutenden Mehrgehalt weist der Extractgehalt des Mostes von 1900 in zwei Drittel aller Untersuchungen gegenüber dem von 1898 auf. Noch mehr kommt, insbesondere für die Obstweinbereitung, in Betracht die sehr hohe Steigerung des Zuckergehaltes des Mostes von 1890, welche in 13 von 18 Fällen nachgewiesen werden konnte. Gegenüber diesen constatirten Mehrgehalten im Jahre 1900 zeigt der Gesammtsäuregehalt der Aepfelsorten von 1900 mit einer Ausnahme in allen Fällen sehr erhebliche Mindergehalte gegenüber den gleichen Sorten von 1898. Die erste der oben gestellten Fragen ist also im bejahenden Sinne zu beantworten, und aus den weiteren Ausführungen ergiebt sich, dass auch die zweite Frage mit ja beantwortet werden muss. (Landw. Jahrb. *1902*. **31**, 605.) *ω*

Die Bestimmung des Oeles in den Oliven.

Von J. Pouget.

Die Menge des in den Oliven enthaltenen Oeles hängt nicht nur von der Sorte, sondern auch von dem Grade der Reife ab. In gewissen Fällen beträgt sie nahezu 10 Proc., in anderen kann sie 40 Proc. erreichen und sogar überschreiten. Verf. hat nun ein Verfahren zur angenäherten Bestimmung des Oeles in den Oliven ausgearbeitet, welches auf folgenden Thatsachen beruht: 1. Die in den Oliven enthaltenen Fettstoffe sind in Petrolölen löslich. 2. Wenn man in einer gewissen Menge Petroleum immer grössere Mengen Olivenöl auflöst, so nimmt das specifische Gewicht des Gemisches zu. Die Zunahme des specifischen Gewichtes kann zur Bestimmung der dem Mineralöle zugegebenen Menge Oel dienen. Wenn man also 100 g Oliven mit 100 ccm Petroleum derart behandelt, dass sich alles in den Oliven enthaltene Oel löst, so genügt die Messung des specifischen Gewichtes des Petroleums vor und nach der Behandlung, um aus der Zunahme des specifischen Gewichtes auf die in den 100 g Oliven enthaltene Oelmenge zu schliessen. Verf. bediente sich zu seinen Versuchen eines Densimeters, dessen äusserste Punkte des Maassstabes den specifischen Gewichten 0,680 und 0,750 entsprechen. Die Oliven (100 g) werden im eisernen Mörser mit 100 g trockenem Natriumsulfat und 50 g Sand zerrieben. Aus einer vom Verf. aufgestellten Tabelle liest man dann aus der gefundenen specifischen Gewichtszunahme den Gehalt des Oeles in g ab. (Monit. scient. *1902*. 4. Sér. **16**, 651.) *γ*

Ueber den Einfluss der Fütterung von Rohrzucker und Stärkesirup auf die Beschaffenheit des Honigs.

Von von Raumer.

Nach den Mittheilungen des Verf., welche sich auf verschiedene Versuche stützen, können Bienen zwar vorübergehend, jedoch nicht für die Dauer, dextrinhaltige Nahrung vertragen. Ein Honig, welcher von Bienen stammte, die eine Rohrzucker und Stärkesirup enthaltende Nahrung erhalten hatten, enthielt 80,8 Proc. Trockensubstanz, 65 Proc. Zucker (direct), 0,91 Proc. Rohrzucker, 10,1 Proc. Dextrin (nach der Vergährung). Die Polarisation der 10-proc. Lösung betrug im 200 mm-Rohre vor und nach der Inversion $+5{,}7^0$ bezw. $5{,}4^0$. Von 456 g gefüttertem Rohrzucker fanden sich nur noch 16,9 g im Honig vor, während der Honig von den gefütterten 532 g Dextrin noch 250 g enthielt. Hiernach ist die grösste Menge des Rohrzuckers invertirt worden. Auffallend ist es, dass von dem Dextrin ein so geringer Procentsatz, d. h. nur ca. 1,5 Proc., bei einer zweiten Probe 2,5 Proc., vergährbar ist. Da nach anderen Versuchen von den Dextrinen des Stärkesirups 38 Proc. vergähren, so wird demnach durch den Bienenmagen ein grosser Theil des Fehling'sche Lösung nicht reducirenden, jedoch vergährbaren Dextrins in reducirenden Zucker umgewandelt. Von Interesse dürfte auch ein Versuch des Verf. mit Stärkesirup und Bierhefe einerseits und Presshefe andererseits sein, denn in dem ersten Falle wurden nur 1,6—2,4 Proc. Dextrin vergohren, während Presshefe 14,8 Proc. Dextrin vergohr. Betreffs der Zuckerbestimmung im Honig wurde beobachtet, dass die aus dem Alkohole, welcher bei der Vergährung eines Honigs entsteht, berechneten Zuckermengen beträchtlich höher sind und nach Ansicht des Verf. der Wahrheit näher kommen als der nach Fehling bestimmte Zucker. Nach Beckmann ist das sog. Honigdextrin ein Disaccharid. Verf. ist nun der Ansicht, dass der im Honig enthaltene, Fehling'sche Lösung nur wenig reducirende und durch Presshefe vergährbare Zucker aus nichts Anderem als dem Beckmann'schen Disaccharid besteht, welch' letzteres die Linksdrehung der Lävulose theilweise paralysirt. Die im Honig vorkommenden unvergährbaren, sowie vergährbaren Dextrine unterscheiden sich durch ihr optisches Drehungsvermögen von den Dextrinen des Stärkesirups. Während aus verschiedenen Honigproben isolirte Dextrine ein Drehungsvermögen von $+3{,}1^0$ für 1 g Dextrin in 100 ccm im 200 mm-Rohre zeigten, beträgt das Drehungsvermögen einer 1-proc. Lösung des Dextrins des Stärkesirupes $= 3{,}65—3{,}85^0$, d. h. $\alpha_D = +182^0$ bis 191^0; für Honigdextrin ist $\alpha_D = +153—158^0$. Dass diese Dextrine des Stärkesirupes, sowie des Honigs keine Mischungen von Zuckerarten mit Dextrinen sind, geht daraus hervor, dass das spec. Drehungsvermögen der nach der Vergährung übrig bleibenden Dextrine fast gleich bleibt, ob man Presshefe oder Bierhefe anwendet. Auch um Isomaltose kann es sich hierbei nicht handeln, denn läge Isomaltose vor, so müsste der nach Fehling bestimmte Zuckergehalt grösser sein als der durch Vergährung mit Bierhefe ermittelte, da die letztere Isomaltose nur wenig angreift, während diese Zuckerart Fehling'sche Lösung fast so stark wie Maltose reducirt. Die ausgeführten Versuche zeigten aber gerade das Gegentheil, denn bei der Vergährung wurde etwas mehr Zucker als nach Fehling gefunden. Nach dem Verf. ist es bei den Gährungsversuchen wahrscheinlich, dass die verschiedenen genannten Dextrine unter Einwirkung der in den Hefen vorhandenen Enzyme zunächst verzuckert und hierauf vergohren werden. — Bezüglich der Untersuchungsmethoden für Honig theilt Verf. mit, dass das Verfahren von König und Karsch, welches auf der Polarisation einer mit Alkohol behandelten Honiglösung beruht, keine sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Honigs liefert, da bald mehr oder weniger des Invert- und Rohrzuckers, sowie der Dextrose und der Dextrine in Lösung geht bezw. gefällt wird und andererseits bald mehr oder weniger Rohrzucker beim Eindampfen der stets schwach sauren Honiglösung invertirt wird. (Ztschr. anal. Chem. *1902*. **41**, 333.) *st*

6. Agricultur-Chemie.

Ueber die Abhängigkeit des Maximalertrages von einem bestimmten quantitativen Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia im Boden.

Von Oscar Löw.

In manchen Kreisen der Landwirthschaft bricht sich die Erkenntniss immer mehr Bahn, dass der höchste Ertrag nur dann erreicht wird, wenn die Nährstoffe in einem bestimmten Verhältnisse zu einander im Boden vorhanden sind. Bezüglich des Kalkes und der Magnesia hat Verf. schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, dass es wichtig ist, diese den Pflanzen in einem ganz bestimmten Verhältnisse darzubieten. Beim Ueberschreiten dieses für jede Pflanzengruppe specifischen Verhältnisses nach der einen oder anderen Richtung hin, ist eine Ertragsverminderung die Folge. Auf Anregung des Verf. haben May, Furuta und Aso in Washington weitere Versuche angestellt, um für bestimmte Pflanzen das beste Verhältniss zwischen Kalk und Magnesia zu finden. Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen den Mengen Kalk und Magnesia, welches den Pflanzen dargeboten wird, von Einfluss auf den Maximalertrag ist. Sehr oft trägt jedenfalls ein ungünstiges quantitatives Verhältniss zwischen diesen Basen die Schuld, dass trotz reichlicher Zufuhr von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali mancher Boden keinen solchen Ertrag liefert, wie andere sonst ähnliche Böden. Es ist sicher, dass der Charakter des Bodens einen ebenso grossen Einfluss auf den Maximalertrag hat, wie die Düngung. Weitere Untersuchungen sind noch nöthig, um diese Fragen aufzuklären. Kein anderer Nährstoff aber hängt bei seiner Assimilation (Bildung von Nucleoproteïden und Lecithin) so von einem bestimmten Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia ab, wie die Phosphorsäure, und es ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass der Maximalertrag mit einem bestimmten Verhältnisse $CaO : MgO : P_2O_5$ zusammenhängt. (Landw. Jahrb. *1902*. **31**, 561.) *ω*

Untersuchungen über den Einfluss der Bodenfeuchtigkeit auf die Wirksamkeit der Knochenmehl-Phosphorsäure im Vergleiche mit Thomasmehl- und Superphosphat-Phosphorsäure.

Von C. von Seelhorst.

Die Anregung zu diesem Versuche gab die Erfahrung der landwirthschaftlichen Praxis, dass die Knochenmehl-Phosphorsäure auf Wiesen besonders wirksam ist. Der Grund zu dieser besonderen Wirksamkeit konnte entweder in der grösseren Feuchtigkeit, durch welche sich der Boden der Wiesen meist auszeichnet, oder aber in dem grösseren Säuregehalte, welchen viele Wiesenböden aufweisen, gesucht werden. Als Resultat der Untersuchungen des Verf. ergiebt sich, dass der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens einen Einfluss auf das Maass der Wirksamkeit der Knochenmehl-Phosphorsäure nicht hat. Die Wirksamkeit der Thomasmehl- und Superphosphat-Phosphorsäure wird durch die Grösse des Wassergehaltes des Bodens beeinflusst. (Journ. Landwirthsch. *1902*. **50**, 167.) *ω*

Rübenbau in Egypten.

Die Ergebnisse des vorjährigen Anbaues auf ca. 2000 ha waren nicht ermuthigend, da in Folge Hitze und Insektenfrasses der Ertrag auf 1 ha statt der erwarteten 30—40 t nur 11 t war; selbst bei 14 bis 15 t und jährlich zweimaliger Ernte scheint daher die Landwirthschaft aus dem Rübenbaue keinen Nutzen ziehen zu können. Für die Zuckerfabriken stellt sich die Sache natürlich ganz anders, und sie dürften daher zunächst versuchen, selbst Rüben anzubauen, — mit welchem Erfolge, bleibt abzuwarten. (Centralbl. Zuckerind. *1902.* **10**, 1138.) λ

Rübenblätter-Conservirung.

Von Vibrans.

Verf. kann diese, von Briem erwähnte Conservirung, die er schon seit 20 Jahren betreibt, bestens empfehlen, aber da 30—40 Proc. des Futters verloren gehen, wäre ein billiges und rationelles Trocknen, womöglich an Ort und Stelle, dennoch vorzuziehen. (Centralbl. Zucker-Ind. *1902.* **10**, 1113.) λ

Werth der Rübenköpfe.

Von Lindet.

In der Regel sind die Köpfe minderwerthig, weil zuckerarm und salzreich; hackt man aber die Rüben etwas auf und lässt sie, mit nun an Luft und Licht liegenden Köpfen, weiter vegetiren, so gleichen sich Zucker- und Salzgehalt binnen Kurzem meist mindestens aus, ausserdem nimmt aber in der Regel der Zuckergehalt der ganzen Rübe erheblich zu, und zwar oft um mehrere Procente, z. B. von 15—16 auf 18—19 Proc. Diese höchst unerwartete Thatsache soll weiter verfolgt und durch eingehende Versuche näher festgestellt werden. (Bull. Ass. Chim. *1902.* **20**, 193.) λ

Verfütterung der Nachproducte.

Es scheint, dass Rohzucker nicht mehr und nicht Besseres leistet als Melasse, und da zudem letztere entsprechend billiger ist, so dürfte die Zuckerfütterung im Allgemeinen nicht rentabel sein; es ist dann richtiger, in erster Linie Melasse zu verfüttern und in zweiter Zuckerrüben oder zuckerreichere Runkelrüben (in Frankreich demi-sucrières genannt). (Bl. Rübenbau *1902.* **9**, 257.) λ

Eiweiss-Verdaulichkeit der Trockenschnitte.

Von Strohmer.

Diese wird, eingehenden Versuchen zu Folge, durch zu starkes Erhitzen der Schnitte in viel höherem Grade herabgesetzt, als man bisher annahm, und zwar beginnt die Schädigung, die bei leichtem Anbrennen 25 Proc., bei stärkerem 75 Proc. der ursprünglich vorhandenen Verdaulichkeit zum Schwinden bringen kann, schon unterhalb 125° C., so dass man die Temperatur beim Schnittetrocknen jedenfalls viel sorgfältiger regeln muss, als das bisher zumeist geschah. (Oesterr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. *1902.* **31**, 547.)

Leicht angebrannte Schnitte enthalten nach Strohmer 16, stark angebrannte bis 29 Proc. verbrannte Theile; die Schädigung ist also eine sehr grosse! λ

Ueber die Einwirkung von Kolafutterstoff auf Milchkühe.

Von O. Hagemann.

Verf. stellte Versuche mit dem von der Altonaer Nährmittel-Gesellschaft als „Milchmittel" in den Handel gebrachten Kolafutterstoff an, um festzustellen, ob derselbe die Milchergiebigkeit der Kühe günstig beeinflussen kann. Die appetitreizende Wirkung des Kolafutterstoffes wurde bei diesen Versuchen durch die tägliche Mehraufnahme von 0,26 kg Heu erwiesen; diese günstige Wirkung wurde aber mehr als aufgehoben durch die ungünstige Beeinflussung der Verdauungscoëfficienten. Eine geringe günstige Wirkung auf die Milchsecretion scheint ebenfalls nachgewiesen zu sein, denn das Versuchsthier befand sich während der beiden Versuchsperioden in der 36. und 39. Lactationswoche; in dieser Zeit pflegt die Milchsecretion binnen 3 Wochen immer etwas abzuschlagen; hier aber blieb sie constant. Ihr Trockensubstanzgehalt und ihr Fettgehalt nahmen etwas ab; es wurden erhalten in der ersten Periode täglich 8,69 kg Milch mit 899 g Trockensubstanz und 239 g Fett, in der zweiten, der Kolaperiode, 8,70 kg Milch mit 922 g Trockensubstanz und 235 g Fett. (Landw. Jahrb. *1902.* **31**, 519.) ω

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber die Natur eines Eisenoxydes in alkoholischer Lösung.

Von A. Minet.

Verf. hatte vor einiger Zeit Proben von 92-gräd. Alkohol zu untersuchen. Diese Alkohole waren seit 1883 in eisernen Behältern aufbewahrt worden. Die Proben enthielten sämmtlich Eisen, dessen Menge zwischen 1,10 und 1,25 g pro 1 l schwankte. Um diese Alkohole vom Eisen zu befreien und sie verbrauchsfähig zu machen, schüttelt Couton dieselben mit Natriumbicarbonat, welches alles Eisen ausfällt und die Alkohole vollkommen farblos macht. Verf. hat gefunden, dass man mit Tannin dasselbe Resultat erreicht. Bei näherer Untersuchung des in den Alkoholen gelösten Eisenoxydes hat sich ergeben, dass das Eisen darin als colloidales Hydroxyd $Fe_2O_3(H_2O)$ vorhanden ist und mit Wasser eine dichroitische Lösung giebt. (Journ. Pharm. Chim. *1902.* 6. Sér. **16**, 209.) γ

Eine Prüfung auf Phenacetin.

Von F. H. Alcock und W. Wilkins.

Die britische Pharmakopöe giebt an, dass Schwefelsäure Phenacetin ohne Zersetzung auflöst, oder vielmehr ohne die Entstehung irgend welcher Färbung. Wenn nun aber 0,01 g Phenacetin einige Minuten lang mit 5 ccm reiner Schwefelsäure in einer Abdampfschale aus Porzellan stark erhitzt wird, so erhält man eine deutliche Farbreaction. Giesst man hierauf die fast abgekühlte Flüssigkeit in viel destillirtes Wasser und filtrirt erforderlichenfalls die Lösung, so entsteht beim nachherigen Zusatze von Ammoniumhydroxydlösung im Ueberschusse eine sehr tief purpurroth gefärbte Lösung. Mit Phenazon (Antipyrin) giebt diese Behandlung mit Säure eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche nach der Verdünnung mit Wasser eine gefärbte Lösung giebt, die in ihrem Aussehen einer wässerigen neutralen Kaliumchromatlösung gleicht und nach darauf folgender Behandlung mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschusse keine der Phenacetin-Reaction ähnliche Reaction giebt. Sulfonal und Acetanilid geben ebenfalls ganz andere Resultate. (Pharm. Journ. *1902.* 4. Ser. **15**, 258.) γ

Beitrag zur Untersuchung von Leberthran.

Von Utz.

Verf. theilt die Werthe für die Refraction (bestimmt im Abbe'schen Refractometer) verschiedener Handelssorten von Leberthran mit; daneben werden die entsprechenden Scalentheile des Zeiss'schen Butterrefractometers angeführt. Wie aus den angegebenen Werthen ersichtlich ist, bietet die Bestimmung der Refraction einen vorzüglichen Anhaltspunkt, Neufundland-Leberthran und norwegischen Leberthran (n_D bei 15° 1,4788—1,4792 bezw. 1,4820) von einander zu unterscheiden. Auch Robbenthran hat einen niedrigeren Brechungsindex als norwegischer Leberthran, dagegen besitzt der Stichlingsthran einen etwas höheren. Delphinthran besitzt von den untersuchten Thransorten den niedrigsten Brechungsexponenten. (Ztschr. öffentl. Chem. *1902.* 8, 304.) β

Werthbestimmung der Ipecacuanhawurzel.

Von G. Frerichs und N. de Fuentes Tapis.

Die Verf. haben die verschiedenen Werthbestimmungsmethoden der Arzneibücher und anderer Autoren kritisch nachgeprüft und die erhaltenen Resultate verglichen. Sie gelangen schliesslich zur Aufstellung folgenden Verfahrens: 6 g fein gepulverte Ipecacuanhawurzel werden in einem trockenen Kölbchen mit 60 g Aether durchgeschüttelt, darauf werden 5 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt und unter wiederholtem Umschütteln 1 Std. stehen gelassen. Dann werden 10 ccm Wasser hinzugefügt und nach kräftigem Schütteln 50 g des Aethers in ein Kölbchen abfiltrirt. Der Aether wird auf dem Wasserbade bis auf etwa die Hälfte verdunstet und der Rückstand in einem Scheidetrichter mit 10 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure ausgeschüttelt. Die Säure wird dann durch ein kleines Filter in eine Flasche von 200 ccm filtrirt, der Aether noch 2 mal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt und dieses durch dasselbe Filter filtrirt. Zu der sauren Flüssigkeit fügt man sodann noch so viel Wasser, dass die Gesammtmenge etwa 100 ccm beträgt, und so viel Aether, dass derselbe nach dem Umschütteln eine Schicht von etwa 1 cm Höhe bildet. Darauf fügt man 5 Tropfen Jodeosinlösung (1:250) hinzu und titrirt mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge. Durch Multiplication der Anzahl ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure, welche zur Bindung der Alkaloide gebraucht sind, mit 0,0241 erfährt man die Menge des Emetins und Cephaëlins, welche in 5 g Ipecacuanhawurzel enthalten war. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 401.) s

Werthbestimmung der Digitalisblätter.

Von H. Ziegenbein.

Verf. hat Digitalisblätter verschiedener Herkunft sowohl chemisch (auf ihren Digitoxingehalt), als auch physiologisch (Wirkung auf das Froschherz) genau untersucht. Aus der ausführlichen Arbeit sei Folgendes erwähnt: Die Thatsache, dass die Wirkung der Digitalisblätter eine ganz verschiedene ist, wurde bestätigt gefunden. Eine untersuchte Harzer Droge erwies sich im Allgemeinen wirksamer als eine Thüringer. Durch längere, namentlich mehrjährige Aufbewahrung wird der Wirkungswerth stark herabgedrückt. Blätterpulver scheint schon nach kürzerer Aufbewahrung eine geringere Wirksamkeit zu haben. (Arch. Pharm. *1902.* **240**, 454.) s

Helleborus-Drogen.

Von A. Tschirch.

In Betracht kommen zur Zeit das Rhizom von Helleborus viridis, welches im Handel häufig verwechselt wird mit dem Rhizom von Helleborus foetidus, caucasicus und purpurascens, andererseits das Rhizom von Helleborus niger mit den Verwechselungen und Verfälschungen durch Actaea spicata, Adonis vernalis und Trollius europaeus. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1902.* **40**, 410.) s

Untersuchungen des Oeles der rothen Hollunderbeere, Sambucus racemosa arborescens.

Von H. G. Byers und Paul Hopkins.

Auf den westlichen Abhängen der Cascade Mountains und auf dem Marschlande um Pouget Sound wachsen grosse Mengen einer rothen Hollunderbeere, welche wegen ihrer Grösse als eine Varietät der Species

racemosa betrachtet wird. Die Beeren sind glänzend carminroth und dienen als Futter für Vögel. Sie enthalten eine beträchtliche Menge eines gelben Oeles. Aus 10 Gallonen Beeren erhielten die Verf. durch Auspressen des Saftes und Extrahiren der oben schwimmenden Oelschicht mit Aether etwa 500 ccm Oel von hellgelber Farbe. Dasselbe wird aber beim Stehen an der Luft oder beim Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade dunkel. Das Oel hat ein spec. Gewicht von 0,9072 bei 15°. Es wird bei — 8° fest und schmilzt bei etwa 0°. Ein bestimmter Siedepunkt ist nicht vorhanden, das Oel zersetzt sich beim Destilliren, selbst unter einem Drucke von 20 mm. Es erweist sich als ein Gemisch aus Glyceriden von Fettsäuren und enthält 6,65 Proc. freie Säure, berechnet als Oelsäure. Der unverseifbare Antheil des Oeles, welcher einen dem Oele eigenen, charakteristischen Geruch besitzt, beträgt 0,66 Proc. Dieser Antheil krystallisirt in hellgelben hexagonalen Platten. Bei der Verseifung der Fette wurden 11,4 Proc. Glycerin erhalten. Als gesättigte Säure ist Palmitinsäure gefunden worden, und zwar zu 22,0 Proc. Ausserdem sind Oleïn und wahrscheinlich Linoleïn, zusammen 73,6 Proc., vorhanden. Der Gehalt an Caprin, Caproin und Caprylin dürfte insgesammt 3,0 Proc. betragen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 771.) *γ*

Ueber den Saft des Feigencactus (Opuntia vulgaris Mill.).

Von V. Harlay.

In der Opuntia vulgaris Mill. findet sich der Saft in grossen Zellen vor, hauptsächlich im Markgewebe der Feigen, welches Gewebe die Hauptmasse der Pflanze bildet. Der Saft ist zum grössten Theile zusammengesetzt aus Araban und Galaktan. Er besitzt nicht die coagulirenden und präcipitirenden Eigenschaften der Pektine. In Folge dessen nähert sich der Saft mehr den Gummiarten, besonders denen, die schwer löslich sind und viscöse Lösungen geben. Die Viscosität der Lösungen ist viel grösser als diejenige von Lösungen des Traganthgummis. Der Saft dreht nach rechts. Das Drehungsvermögen kann, wahrscheinlich je nach der Darstellungsweise des Saftes, um einen Mittelwerth von + 35° herum schwanken. Langes Kochen der Lösungen des Saftes kann eine Veränderung desselben veranlassen und ihn löslich machen, vielleicht durch hydrolytische Wirkung, unter deutlicher Verminderung des Drehungsvermögens. (Journ. Pharm. Chim. *1902*. 6. Sér. **16**, 193.) *γ*

Zur Prüfung des Chloroforms. Von A. Langgaard. (Apoth.-Ztg. *1902*. **17**, 600.)

Ueber Aloë, insbesondere leberfarbige Kap-Aloë (Uganda-Aloë). Von G. Weigel. (Pharm. Central-H. *1902*. **43**, 431.)

Die Ionenlehre in ihrer Beziehung zur Pharmakodynamik. Von C. Scherk. (Apoth.-Ztg. *1902*. **17**, 628.)

Beobachtungen über den Nachweis des fetten Oeles und seine Bildung, besonders in der Olive. Von C. Hartwich und W. Uhlmann. (Arch. Pharm. *1902*. **240**, 471.)

Die Lösung von Bleisubacetat und ihre Gehaltsbestimmung. Von Thos. S. Barrie. (Pharm. Journ. *1902*. 4. Ser. **15**, 276.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Glykogen aus Hefe.

Von Arthur Harden und William John Young.

Die Verf. beschreiben Extraction und Reinigung des Hefe-Glykogens, seine Zusammensetzung, specifische Drehung und Opalescenz in wässeriger Lösung, seine Reaction mit Jod und seine Hydrolyse durch Säure. Nach einer Betrachtung der verschiedenen Eigenschaften des Glykogens aus Hefe und von thierischer Herkunft scheint kein merklicher Unterschied zwischen diesen Substanzen zu bestehen. Alle drei von den Verf. geprüften Glykogene verschiedener Herkunft hatten dieselbe Zusammensetzung und dieselbe optische Activität. Die zwischen Hefe-Glykogen und animalischem Glykogen beobachteten Unterschiede in Bezug auf die Opalescenz, die Jodreaction und das Verhalten gegen verdünnte Säuren sind nicht grösser als jene, welche zwischen den beiden Glykogenen, demjenigen von dem Kaninchen und dem von der Auster, bestehen. (Journ. Chem. Soc. *1902*. **81**, 1224.) *γ*

Ueber Adrenalin-Glykosurie und verwandte, durch die Wirkung reducirender Substanzen und anderer Gifte auf die Pankreaszellen hervorgerufene experimentelle Glykosurien.

Von C. A. Herter und Alfred J. Wakeman.

Dass Adrenalin nach intraperitonealer Injection bei Hunden regelmässig das Auftreten grösserer Zuckermengen bedingt, ist bereits durch Herter und Richards bekannt geworden. In der vorliegenden Mittheilung werden zunächst die Aenderungen in der Intensität der Glykosurie berichtet, welche von der Art der Einführung, der Verdünnung und der Menge des Adrenalins, sowie dem Ernährungszustande der Versuchsthiere (Hunde) abhängen. Bei wiederholter Injection lässt die Wirkung nach; dies beruht z. Th. wohl auf einem gewissen Hungerzustande in Folge verringerten Appetites. Sehr viel leichter tritt die Glykosurie bei Application von Adrenalin direct auf den Pankreas ein, viel deutlicher als bei localer Anwendung auf andere Organe. Es wurde an eine Analogie dieser Wirkung mit der von Blausäure gedacht, welche nach den Untersuchungen Geppert's die Sauerstoffaufnahme des Zellprotoplasmas herabsetzt. In der That übten Bläusäure und andere reducirende Substanzen, wie SO_2, $(NH_4)_2S$, Leuchtgas, Benzylalkohol, Pyrogallol, Natriumsalicylat, Piperidin, in geringem Maasse auch Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Phloroglucin, Hydrochinon, Pyridin, eine ähnliche Wirkung bei Berührung mit dem Pankreas aus. Von einer Anzahl indifferenter oder oxydirender Stoffe, die bisher geprüft wurden, rief nur Pikrinsäure merkliche Glykosurie hervor. Es scheint nicht unmöglich, dass auch die menschliche Glykosurie durch im Blute kreisende reducirende Substanzen bedingt wird. (Virchow's Arch. *1902*. **169**, 479.) *sp*

Der Eisengehalt des Hühnereies.

Von Hartung.

Verf. suchte durch Fütterungsversuche mit Hühnern festzustellen, ob durch Verfütterung von Eisenoxyd (citronensaures Eisenoxyd) der Eisengehalt der Hühnereier erhöht werden kann. Er untersuchte zunächst 2 Serien gewöhnlicher Eier vor Beginn der Eisendarreichung und dann 3 Serien „Eiseneier" nach $3^1/_2$-wöchiger, zweimonatiger und einjähriger Eisenfütterung. Auf Grund der Untersuchungen von Bunge-Socin, Loges-Pingel und der Analysen des Verf. erhält man etwa folgendes Bild von dem mittleren Gehalte gewöhnlicher Hühnereier und den physiologischen Schwankungen desselben:

100 g	Mittel mg	Minimum mg	Maximum mg
Eiweiss	1,2	Spur	2,4
Dotter	10,6	7,3	16,7
Ei (Eiweiss + Dotter)	4,6	2,8	7,5

Ein Eiweiss von dem mittleren Gewichte von 30,6 g, ein Dotter von 17,0 g, sowie ein Ei (Eiweiss + Dotter) von 47,6 g haben demnach ungefähr folgenden Gehalt an Eisenoxyd:

	Mittel mg	Minimum mg	Maximum mg
1 Eiweiss	0,4	Spur	0,7
1 Dotter	1,8	1,2	2,8
1 Ei	2,2	1,3	3,6

Die physiologischen Schwankungen im Eisengehalte normaler Hühnereier sind hiernach nicht unbeträchtlich: Von 2,8 mg Eisenoxyd bis 7,5 mg in 100 g frischer Eisubstanz bei einem mittleren Eisenoxydgehalte von 4,6 mg. Die Anreicherung an Eisen nach Fütterung von citronensaurem Eisenoxyd hielt sich in sehr bescheidenen Grenzen. 100 g Eisubstanz enthielten vor Beginn der Eisendarreichung im Mittel 4,4 mg Eisenoxyd, nach $3^1/_2$-wöchiger Eisenfütterung 4,5 mg, nach reichlich 2 Monaten 7,4 mg, nach 1 Jahre 7,3 mg Eisenoxyd. Man muss sich also vor einer Ueberschätzung der von manchen Seiten so warm empfohlenen Eiseneier in Acht nehmen. Um dem Körper 0,1 g metallisches Eisen (Tagesdosis für Erwachsene) zuzuführen, müsste man täglich 36 Stück von den „Eiseneiern" essen. (Ztschr. Biolog. *1902*. **43**, 195.) *ω*

Physicochemische Eigenschaften und therapeutische Anwendung des physiologischen Salzes (Sal physiologicum Poehl).

Von A. W. Poehl.

Die Abhandlung bespricht nach einer historischen Einleitung die „physiologische Kochsalzlösung" und das „künstliche Serum" und giebt physikalisch-chemische und therapeutische Hinweise und Bemerkungen. Das Poehl'sche Salz hat folgende Zusammensetzung:

Na(?)	21,51 Proc.	CaO	1,38 Proc.	CO_2	17,79 Proc.
Na_2O	11,02 „	MgO	0,21 „	SO_3	2,39 „
K_2O	4,61 „	Cl	33,09 „	P_2O_5	1,74 „

Die Phosphorsäure ist als Glycerinphosphorsäure enthalten; das Salz ist wenig hygroskopisch und bei 35° C. etwa zu 2 Proc. in Wasser löslich. Zu Heilzwecken kommen 1—1,5-proc. Lösungen zur Anwendung. Die osmotischen Eigenschaften des Salzes werden für die verschiedenen Concentrationen angegeben. (Farmazeft *1902*. **10**, 858.) *a*

Ueber die Beeinflussung der Alexinwirkung durch Absorption.

Von M. Wilde.

Durch Contact mit verschiedenartigen Substanzen, lebenden oder besser noch abgetödteten Bakterien, Hefezellen, Blutkörperchen und zertrümmerten Organzellen, ferner mit unlöslichen Eiweissstoffen, besonders dem Aleuronat, können Rinder-, Hunde- und Kaninchenserum vollständig ihre baktericide und hämolytische Wirkung, die beiden ersten auch die Giftigkeit für den Meerschweinchenorganismus verlieren. Diese Aenderung erfolgt durch Bindung des Alexins auf Grund chemischer, nicht nur physikalischer Absorption. Denn es sind dabei nicht nur Menge und Zeit, in welcher die betreffenden Substanzen mit dem Serum in Contact treten, von maassgebendem Einflusse, sondern auch die Temperatur; bei 0° erfolgt keine oder nur ganz unbedeutende Absorption des Alexins. Einmal gebunden, wird das Alexin nicht regenerirt. Erhitzen bis zur Siedetemperatur hebt das Absorptionsvermögen der genannten Substanzen nicht auf. Für eine Vielheit der Alexine oder für die Nothwendigkeit eines besonderen Zwischenkörpers für die Alexinwirkung normaler Sera haben die vorliegenden Versuche keine Stütze erbracht. Eine analoge Bindung des Alexins kann auch im Thierkörper eintreten; so unterliegen

Meerschweinchen der intraperitonealen Infection mit einer an sich nicht tödtlichen Dosis von Cholera- und Typhusbacillen, wenn gleichzeitig eine gewisse Menge absorbirenden Materiales (Aleuronat) einverleibt wird; wurde das Aleuronat zuvor mit fremdem Alexin gesättigt, so tritt diese Wirkung nicht ein, im Gegentheile wirkt dann der vom Aleuronat gesetzte Reiz günstig auf den Verlauf der Infection ein. Es erhellt aus diesen Versuchen mit Sicherheit die Bedeutung des Alexins für die Bekämpfung der Infectionserreger gegenüber den Einwänden der Metschnikoff'schen Schule. (Arch. Hyg. *1902*. **44**, 1.) *sp*

Mittheilung über die therapeutische Wirkung eines neuen analgetischen, antithermischen und hypnotischen Medicamentes, des Hypnopyrins.

Von Bolognesi und J. B. Charpentier.

Hypnopyrin, ein Chlorderivat des Chinins, bildet lange, feine, prismatische Nadeln von bitterem Geschmack und schwach chlorähnlichem Geruch, löslich in der achtfachen Menge kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. An der Luft verwittert und vergilbt es mit der Zeit. Mineralsäuren lösen es leicht und ohne Färbung, Alkalien zersetzen es. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert es einen Silberspiegel. Als Analgeticum wirkt es, ohne Schweiss oder Collapserscheinungen zu erzeugen und den Verdauungstractus anzugreifen. Selbst bei mehr als 2 g pro Tag erzeugt es bei Erwachsenen nur schnell vorübergehendes Ohrensausen, niemals Exantheme. Die Schmerzlosigkeit tritt innerhalb weniger Minuten ein und hält wenigstens 5 Std. an. Die Temperatur setzt es nur mässig, nicht in brüsker Weise, herab. Als Schlafmittel kann es insofern bezeichnet werden, als es Schlaflosigkeit, die durch Schmerzen bedingt ist, beseitigt. (Bull. gén. de Thérap. *1902*. **144**, 130.) *sp*

Ueber neuere Arzneimittel: Aspirin und Digitalis-Dialysat.

Von Görges.

Aspirin hat sich in mehrjähriger Erfahrung derart bewährt, dass Verf. auf alle anderen Salicylsäurepräparate verzichtete. In erster Linie ist es bei rheumatischen Leiden indicirt, ferner ergaben sich gute Resultate bei Chorea, insbesondere bei der von Besancon und Paulesco vorgeschlagenen intermittirenden Behandlung. — Die Golaz'schen Digitalis-Dialysate haben sich wegen ihrer gleichmässigen Wirkung vorzüglich bewährt. (Berl. klin. Wochenschr. *1902*. **39**, 753.) *sp*

Ueber Chielin.

Von H. Heymann.

Das bisher nur in der Thierpraxis verwendete Präparat, ein Tulpenzwiebelextract, hat Verf. bei Menschen benutzt, ohne Erfolg bei acuten und nässenden Ekzemen, mit besserem bei chronischen. Es ist bei richtiger Anwendung völlig reizlos, mildert den Juckreiz und macht die Haut geschmeidig. Dabei trocknet es schnell und ohne zu fetten ein, ist von angenehmem Geruch und ungiftig. Zur Verwendung gelangt es als Crême oder besser in Form einer Seife, die mit Hülfe streng neutraler und absolut reiner Olivenölseife hergestellt wird. (D. med. Wochenschr. *1902*. **28**, 599.) *sp*

Materialien zur Frage der quantitativen Bestimmung der Alexine im Serum des Menschen. Von G. A. Gussew. (Russki Wratsch *1902*. **1**, 1147.)

Vorläufige Mittheilungen über einige Ergebnisse der Krebsforschung auf der I. medicinischen Klinik. Von E. v. Leyden und F. Blumenthal. (D. med. Wochenschr. *1902*. **28**, 637.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Beitrag zur Kenntniss des sog. biologischen Verfahrens, insbesondere die bei der Herstellung und dem Betriebe biologischer Abwässerreinigungsanlagen zu beachtenden allgemeinen Gesichtspunkte.

Von K. Thumm.

Das sogenannte biologische Verfahren, je nach der Art der Vorbehandlung des Abwassers auch Oxydationsverfahren oder Faulverfahren genannt, steht derzeitig auf dem Gebiete der Abwässerreinigung im Mittelpunkte des Interesses. Die zahlreichen Versuche über das in Rede stehende Verfahren haben über seine Anwendbarkeit eine Reihe praktisch und theoretisch wichtiger Gesichtspunkte zu Tage gefördert, die bei der Herstellung und dem Betriebe biologischer Anlagen zu beachten sind. Bezüglich der während des Voll- und Leerstehens eines Oxydationskörpers sich abspielenden Vorgänge hat sich ergeben, dass die Entfernung der in dem Abwasser enthaltenen gelösten fäulnissfähigen Stoffe im Wesentlichen auf Absorptionserscheinungen zurückzuführen ist, bezw. dass die während des Vollstehens sich abspielenden Vorgänge (so weit es sich um die Entfernung der gelösten fäulnissfähigen Stoffe handelt) am einfachsten durch Absorptionswirkungen sich erklären lassen. Ferner darf man keineswegs aus dem Fehlen von Salpetersäure in den Abflüssen aus den Oxydationskörpern folgern, dass auch keine Nitrate gebildet wurden. In eingearbeiteten Körpern findet nach den Versuchen des Verf. — eine ausreichende Lüftung vorausgesetzt — stets Nitratbildung statt, und es liegt, wenn Nitrate in den Abflüssen nur in geringer Menge beobachtet werden oder auch vollständig fehlen, nur an den während des Vollstehens der Körper sich abspielenden Reductionserscheinungen. In den seltensten Fällen konnte Verf. die gesammte, während des Leerstehens gebildete Salpetersäure in den Abflüssen nachweisen. Im speciellen Theile der vorliegenden Abhandlung behandelt Verf. die Herstellung der Oxydationskörper und berichtet über die Art des Oxydationskörpermateriales, über die Korngrösse desselben, über die erforderliche Materialmenge, sowie über die bauliche Gestaltung der für die Aufnahme des Oxydationskörpermateriales erforderlichen Becken. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Mittheil. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. *1902*, Heft 1.) *c*

Ein Beitrag zur Frage der Anwendung des Formaldehydgases zur Desinfection.

Von O. Voges.

Es wurden sehr gute Resultate erzielt, wenn die zu desinficirenden Gegenstände sich in einem evacuirbaren Raume befanden, in diesem ein Vacuum von 75 cm erzeugt und dann durch Oeffnen eines Ventiles aus einem Autoklaven möglichst luftfreier, wasserhaltiger Formalindampf eingelassen wurde. Nach Beendigung der Desinfection wurde das Formalin wieder durch Evacuiren entfernt. Es genügte unter diesen Umständen $^1/_2$ Std., um Typhusbacillus, Staphylococcus aureus und Milzbrand innerhalb ziemlich fester Leinwandbündel mit Sicherheit abzutödten. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [I] **32**, 314.) *sp*

Ueber die baktericide Wirkung der Seifen.

Von Daniel Konradi.

Verf. untersuchte eine „Resorcinseife" von Joseph Heinrich, welche nach Angabe des Verfertigers 5 Proc. Resorcin und 2 Proc. Glycerin enthielt. Dieselbe besass alle Eigenschaften einer guten Toiletteseife und erwies sich als gutes Desinfectionsmittel. Die desinficirende Wirkung war aber, wie besondere Versuche ergaben, unabhängig von dem Resorcin und Glycerin, auch nur theilweise abhängig von der Seifenmasse. Der Hauptantheil fiel vielmehr den odorisirenden Substanzen zu, von denen nach Angabe kleine Mengen Terpineol, Vanillin, Cumarin und Heliotropin zugesetzt waren. Besonders Terpineol zeigte starke Desinfectionswirkung. (Arch. Hyg. *1902*. **44**, 101.) *sp*

Untersuchungen über die keimtödtende und entwickelungshemmende Kraft des Lysoforms.

Von Otto Seydewitz.

Eingehende Untersuchungen wurden an folgenden Testobjecten vorgenommen: Staphylococcus pyogenes aureus, Typhusbacillus (Greifswald), Bacterium coli, Milzbrandsporenfäden, Choleravibrio (Hamburg), Diphtheriebacillus, Streptococcus pyogenes. Alle diese Bakterien vermag Lysoform in Aussaat wie in Cultur abzutödten, doch bedarf es hierzu einer relativ langen Einwirkungsdauer anderen Desinficientien, besonders der Carbolsäure, gegenüber. Aehnlich dem Formalin zeigt es besonders starke Wirkung gegenüber Milzbrandsporen. Im Gegensatze zu der eigentlichen Desinfectionswirkung ist die entwickelungshemmende Kraft recht bedeutend, etwa gleich der des Formalins. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. (I) **32**, 222.) *sp*

Zur Frage der Sterilisation von Catgut.

Von M. P. Kriwoschein.

Mit einem auf nachstehende Weise behandelten Catgut, das bakterienfrei ist, hat Verf. stets die besten Resultate erhalten. Das Catgut wird mit grüner Seife gewaschen, getrocknet, mit Aether entfettet, darauf auf Glasplatten so aufgewickelt, dass die Fäden nicht über einander liegen. Die Sterilisation erfolgt dadurch, dass die Glasplatten mit den Fäden in Watte gewickelt (um vor einem Ansengen zu schützen) 2 Std. einer trockenen Hitze von 150° und darauf 2 Std. trockenem Dampfe ausgesetzt werden. Die Aufbewahrung geschieht in 95-gräd. Alkohol. (Russki Wratsch *1902*. **1**, 1179.) *a*

Ueber die Widerstandsfähigkeit der Pestbacillen gegen die Winterkälte in Tokio.

Von C. Toyama.

In den zwei Beobachtungsmonaten schwankte die Temperatur zwischen —2,5° und +20°, die Temperaturen unter 0° waren aber nur stundenweise vorhanden. Unter diesen Bedingungen erhielten sich Lebensfähigkeit und Virulenz der Pestbacillen besser als bei Brütwärme. Im Anfange wurde die Fortpflanzungsfähigkeit etwas vermindert, doch verwischte sich dieser Unterschied später. Die in der Kälte gehaltenen Culturen zeigten auch geringere Neigung zur Bildung von Involutionsformen als die in Brütwärme gewachsenen. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. (I) **32**, 181.) *sp*

Beitrag zur Differenzirung von Typhus-, Coli- und Ruhrbacillus.

Von Martin Klopstock.

Von Barsiekow[25]) sind Nährböden mit Nutrose und Milchzucker bezw. Traubenzucker vorgeschlagen worden. Dieselben sind gut haltbar. Der Milchzuckernährboden ermöglicht leicht eine Unterscheidung der Typhus- und Ruhrbacillen, welche ihn dauernd unverändert lassen, von

[25]) Wiener klin. Rundschau *1901*, No. 44.

Colibacillen, die innerhalb 24 Std. Säure bilden und das Caseïn vollständig ausfällen. Im Traubenzuckersubstrate gaben Typhus- und Colibacillen nach 24 Std. Säurebildung und Gerinnung, schneller und stärker bei coli, Ruhrbacillen dagegen nur Säurebildung und erst vom 3. Tage an Trübung. Verwendet man also Milchzucker- und Traubenzuckernährböden neben einander, so lassen sich alle drei genannten Bakterienarten leicht differenziren. Deutliche Differenzen zeigen sich auch, wenn man dem Nutrosenährboden je 1 Proc. beider Zuckerarten gleichzeitig zusetzt: Ruhrröhrchen zeigen Säurebildung, bleiben aber in den ersten 8 Tagen völlig klar, während Typhusröhrchen Trübung und Coliröhrchen völlige Ausfällung des Caseïns zeigen. Schliesslich kann man den Nährboden in Gährkölbchen füllen, und man beobachtet dann folgende Unterschiede: Bei Ruhr nur Säurebildung, bei Typhus ausserdem Gerinnung, beim Colibacillus beides und Gasbildung. Die Untersuchung soll noch auf andere typhusähnliche Bacillen ausgedehnt werden. (Berl. klin. Wochenschr. *1902*. **39**, 803.) *sp*

10. Mikrochemie. Mikroskopie.

Färbemethoden für Malariaparasiten.

Von G. Giemsa.

Verf. theilt mit, dass ihm die Darstellung von reinem Methylenazur, das er in Bestätigung der Ansicht von Michaelis als den wesentlichen Bestandtheil bei der Romanowsky-Färbung erwiesen hat, auf billigerem Wege gelungen ist, und dass Dr. Grübler & Hollborn ein zur directen Färbung geeignetes Gemisch desselben mit Methylenblau unter der Bezeichnung „Azur II zur Blutfärbung" neben dem reinen „Azur I" in den Handel bringen. Es folgt eine genaue Färbevorschrift. Bemerkenswerth ist die Beobachtung von Nocht, die hier zur Mittheilung gelangt, dass die Rolle des Eosins auch vom Resorcin und seinen Isomeren Brenzcatechin und Hydrochinon, wahrscheinlich auch von anderen verwandten Körpern, übernommen werden kann. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. (I) **32**, 307.) *sp*

Zur Färbung von Diphtheriebacillen und Choleravibrionen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von William Gray Schauffler.

I. Mit einer Mischung von Loeffler's Methylenblau, Pyronin und salzsaurem Alkohol färben sich Diphtheriebacillen im Ausstrich von frischen Membranen und in Culturen bis zum Alter von wenigstens 14 Tagen so, dass die Pole deutlich roth, die Körper blau erscheinen. Die Färbung wird innerhalb einer Minute ohne Erhitzen ausgeführt.

II. Reinculturen von Choleravibrionen verschiedener Stämme zeigen, mit Methylenblau gefärbt, mit salzsaurem Alkohol entfärbt und mit schwachem Pyronin gegengefärbt, deutlich dunkle Granulationen im bläulich-rothen Körper. (Allgem. med. Central-Ztg. *1902*. **71**, 827.) *sp*

11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Vorläufige Mittheilung über Silberchabasit und Silberanalcim.

Von George Steiger.

Bei der Untersuchung der Constitution einiger Silicate wurde auch der Versuch gemacht, das Alkalimetall durch Silber zu ersetzen. Dies geschah beim Chabasit und beim Analcim. Verf. ging bei seinen Versuchen vom Ammoniumchabasit[26]) aus. Aus diesen geht hervor, dass wenigstens zum Theil das Ammonium durch Silber ersetzt wird. Auch aus natürlichem Analcim und aus Ammoniumanalcim wurden silberhaltige Producte erhalten, deren Zusammensetzung nahezu der theoretischen Formel für die Verbindung $Ag_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$ entspricht. (Ztschr. anorg. Chem. *1902*. **32**, 81.) *δ*

Ueber den Gehalt der Zinkerze, insbesondere der oberschlesischen.

Von R. Biewend.

Cadmium tritt als Greenockit (CdS) auf, ist ein fast regelmässiger Begleiter des Galmei, kommt aber auch in schlesischen Steinkohlen vor. Verf. stellt die Angaben in der Literatur über den Cadmiumgehalt in Zinkerzen zusammen. Mit höchstem Cadmiumgehalte (3,4 Proc.) wird eine Blende von Eaton (Nordamerika) angegeben. Jentsch fand in oberschlesischem Galmei im Durchschnitte 0,102 Proc., im Maximum 0,30 Proc. Verf. fand in einer Zinkspathkruste einer alten schlesischen Galmeisammlung 3,50 Proc. Cadmium, in einer neuen Zinkblendedruse der Grube Brzozowitz bei Scharley 0,045 Proc., in der aufsitzenden Zinkspathkruste 4,30 Proc. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 401.) *u*

Die podolischen Phosphorite.

Im Auftrage des Ackerbauministeriums hat der Agronom Bertenson die Phosphorite Podoliens näher untersucht. Die Phosphorite kommen zum grössten Theile als Kugeln mit concentrischstrahliger Structur vor. Die Farbe derselben ist dunkelgrau, oft fast schwarz. Sie werden in verschiedener Grösse gefunden, die kleinen haben einen Durchmesser von 1—2, die grossen 4—6 Zoll. Das mittlere Gewicht der Kugeln ist 2—3 Pfd. Der Gehalt an Phosphorsäure beträgt im Durchschnitte 34,32 Proc. (*und auch etwas mehr. D. Ref.*). Angetroffen werden die Phosphorite in Thonschiefer und grünem Glaukonitsand, aber auch in den Buchten der Flussläufe, inmitten von Trümmern verschiedener Gesteine, welche durch Wassergewalt zusammengetragen werden. Die Gewinnung der Phosphorite geschieht durch Ausgraben und Sammeln der Kugeln. Gewöhnlich ist der Abbau nur oberflächlich, selten in grösserer Tiefe bis zu 30 Faden. Meist werden die Phosphorite mittels Dampfes oder Wasserkraft in Kugelmühlen gemahlen. Da die Phosphorite nur sehr wenig lösliche Phosphorsäure enthalten, sind sie in rohem Zustande als Düngemittel wenig geeignet, dagegen sehr brauchbar zur Darstellung von Superphosphaten. Die Hauptfundorte sind an den Ufern des Dnjestr und seiner Nebenflüsse. Das Areal wird auf 4000 Quadrat-Werst geschätzt, über die vorhandenen Quantitäten sind aber nur durchaus unsichere Angaben vorhanden, da das Vorkommen in mehr oder minder grossen Nestern verstreut beobachtet wird und eine Regelmässigkeit nicht zu finden ist. An 67 Orten sind in Podolien Phosphorite gefunden, doch nur in wenigen werden sie gefördert. Die Angaben über die Förderung sind zweifelhaft. Vom Jahre 1895—1900 wurden 2 Mill. Pud Phosphoritmehl in das Ausland exportirt, und etwa ebenso viel wurde im Reiche selbst verbraucht. Seit 1891 werden ungemahlene Phosphorite exportirt und mit einem Ausfuhrzolle von 12 Kop. Gold pro Pud belegt, wodurch die Ausfuhr fast aufhörte. Das Phosphoritmehl geht nach Oesterreich und in die Superphosphatfabriken Polens. Die Fabriken in Riga und in Deutschland verarbeiten amerikanische und schwedische Phosphorite, da dieselben billiger sein sollen. (*In den letzten Jahren haben die podolischen Phosphorite auch in anderen Superphosphatfabriken Russlands Aufnahme gefunden.*) — Bertenson kommt zu dem Schlusse, dass die podolischen Lager reich sind und ihre Phosphorite zur Verarbeitung zu Superphosphat sich gut eignen, ihre Erbeutung aber noch in Folge mangelhafter technischer Anlagen, ungenügender Communicationsmittel und fehlenden Credites nur gering ist. Die Verzollung der ungemahlenen Phosphorite wird als genügender Schutz für zu grosse Ausfuhr betrachtet. Endlich könnte die Production von Superphosphat durch Verringerung der Eisenbahntarife für Schwefelsäure gehoben werden. (Chimik *1902*. **2**, 703.)

Hieraus ist ersichtlich, dass endlich die rationelle Phosphorsäure-Düngung für viele Theile Russlands auch von autoritativer Seite anerkannt wird. *a*

Geologische Eintheilung der Petroleumfelder Rumäniens. Von L. Mrazec. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902*. **61**, 416.)

12. Technologie.

Chinesische rothe Erde.

Von Frank Browne.

Die Substanz wird in ausgedehntem Maasse in Hongkong für Bauzwecke benutzt. Mit ausgezeichneten Resultaten hat sie beim Baue von Dämmen für mehrere grosse Wasserbehälter Verwendung gefunden. Die Erde sieht einigermaassen wie feiner Kiessand aus. Eine gute Probe enthält in 100 Th. folgende Bestandtheile: Siliciumoxyd 63,8, Aluminiumoxyd 20,8, Eisenoxyd 4,4 und Wasser 10,0 Th. Demnach stammt das Material von Granit her, aus welchem durch Auswaschen einige Bestandtheile entfernt worden sind. Unter dem Mikroskope sieht man, dass die Erde fast ganz aus scharfen Krystallen besteht. Wenn solche Erde anstatt Sand zum Mischen mit Kalk verwendet wird, so bildet sich ein kräftiger und dauerhafter Mörtel. (Pharm. Journ. *1902*. 4. Ser. **15**, 276.) *γ*

Vergasen, nicht verbrennen!

Vorschläge zur Aufarbeitung der Ablaugen von Zellstoff-Fabriken.

Von Eduard R. Besemfelder.

Bei der Verbrennung der Ablauge, mag sie von Anfang an Sulfid-, schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze enthalten haben, lässt sich die Einwirkung von glühender Kohlensäure, entstanden durch die Verbrennung der organischen Laugensubstanz unter Luftzutritt, auf das vorhandene oder durch Reduction unter Einwirkung der verkohlenden organischen Substanz aus den Schwefel-Sauerstoffverbindungen erst gebildete Sulfid nicht vermeiden. Die Folge davon ist unfehlbar das Freiwerden von Schwefelwasserstoff, der mit den Verbrennungsgasen, theilweise zu schwefliger Säure verbrannt, entweicht und einerseits den Zellstofffabriken unliebsame Beachtung seitens der Nachbarschaft zuzieht, andererseits aber auch Schwefelverlust bedeutet. Verf. empfiehlt daher die Vergasung, bei welcher die entwickelten brennbaren Gase durch besondere Vorrichtung vom Orte ihrer Entstehung weggeführt, aufgesammelt, an beliebigem Orte und zu beliebiger Zeit in beliebiger Menge zur Entzündung und Verbrennung gebracht werden können. Weitere Vortheile der Vergasung gegenüber der Verbrennung sind u. a.: 1. Geregeltere und bessere Ausnutzung des Heizwerthes der Lauge. 2. Die Möglichkeit, alle diejenigen Componenten des Dampf- und Gasgemisches in geeigneter Weise daraus vor Verbrennung des Restes zu entfernen, die entweder besser verwerthet werden können als durch Verbrennung, oder die bei der Verbrennung schädliche und lästige Gase an die Atmosphäre abgeben würden. 3. Gelegentlich dieser Gastrennung können sich verflüchtigende Salze zurückgehalten werden. Verf. beschreibt nun den Gang des von ihm in Vorschlag gebrachten Vergasungsverfahrens ausführlich. Zu der Ersparniss an Schwefel, Alkali und Arbeitslohn

[26]) Chem.-Ztg. Repert. *1902*. **26**, 66.

tritt bei diesem Verfahren hinzu die Gewinnung von Ammoniak und eine Ersparniss im Kohlenverbrauche. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Papier-Ztg. *1902*, No. 67 und No. 68.) *c*

Zur Frage der Carburirung der Luft durch Benzindämpfe zur Gewinnung brennbarer Gase.

Von K. Charitschkow.

Von allen leichtflüchtigen Flüssigkeiten, welche zur Carburirung von Luft benutzt werden können, ist Benzin am geeignetsten. Je nach dem Verwendungszwecke, ob zur Beleuchtung oder zum Heizen, wird die Benzinmenge geändert. Untersuchte Gasgemische ergaben in Volumproc. Benzin bei sehr leuchtender Flamme 25,6 Proc. Benzin vom spec. Gew. 1,3808 bei 0° und 760 mm; bei weniger leuchtender Flamme 14,53 Proc. mit dem spec. Gew. 1,2149; bei dunkler Flamme 11,8 Proc. vom spec. Gew. 1,1785. Um festzustellen, ob die Annahme richtig ist, dass das Benzin sich leicht durch Kälte und beim Waschen mit Wasser condensiren lässt, wurden Versuche gemacht. Das Gas wurde durch Röhren, die mit Kältemischungen umgeben waren, und durch Chlorcalciumlösung geleitet. Der Grad der Condensation wurde durch Bestimmung des spec. Gewichtes der Gase vor und nach der Operation festgestellt. Es ergab sich, dass Benzin in Gasgemischen von 6 bis 30,6 Proc. Benzin selbst bei einer Temperatur von —5° C. nicht condensirt wurde. Bei einem Gehalte von 36,5 Proc. trat schon bei —1° C. Condensation ein. Da, wie eingangs bemerkt, das gewöhnliche Gasgemisch vom Sättigungspunkte weit entfernt ist, so muss es sich, ohne zu condensiren, durch Röhren leiten, waschen und in Gasometern aufbewahren lassen; natürlich ist es besser, die Entwickelung und Aufbewahrung des Gases dem Orte des Verbrauches nach Möglichkeit zu nähern. (Westnik shirow. weschtsch. *1902*. **3**, 210.) *a*

Das Mälzen unabgelagerter Gerste.

Von Franz Cerny.

Vor ein paar Jahren[27]) hat Verf. zur Vermälzung von Gersten mit beschädigter Keimfähigkeit einen Zusatz von Chlorkalkwasser in den Weichstock empfohlen. Dieses einfache Mittel hat sich nach übereinstimmenden Berichten, wenn beregnete, dumpfige oder sonstwie durch Witterungsunbilden bei der Ernte oder durch schlechte Lagerung in ihrer Keimfähigkeit beschädigte Gersten zu verarbeiten waren, glänzend bewährt. Es zeigte sich nun, dass bei nicht gut eingebrachter diesjähriger, also unabgelagerter Gerste durch einen entsprechenden Zusatz von Chlorkalkwasser ebenso eine überraschende Wirkung durch Belebung der Keimungsenergie und Erhöhung der Keimfähigkeit, unter Umständen bis zu dem bei gesunder, hinreichend abgelagerter Gerste gewohnten Grade, ausgeübt wurde. Die Keimversuche ergaben Folgendes:

Gerste	Welchverfahren	Es keimten Procent am 1. Tage	2. Tage	3. Tage	4. Tage
I.	gewöhnlich	3,4	47,3	60,0	65,2
	mit Chlorkalk	3,4	75,4	86,8	88,4
II.	gewöhnlich	8,0	54,0	68,4	72,0
	mit Chlorkalk	12,8	81,0	96,4	97,0

Es war nicht nur die absolute Keimungsenergie und Keimfähigkeit mit Hülfe des Chlorkalkes ganz bedeutend gestiegen, sondern auch das Wachsthum war ein viel gleichmässigeres, das Aussehen der Körner rein und glänzend, die Farbe hellgelb, vollständig schimmelfrei. Die nicht präparirten Gersten waren schmutzig grau von Farbe mit etwas Schimmelvegetation, und ihr Wachsthum war ein sehr ungleichmässiges. (Oesterr. Brauer- u. Hopfen-Ztg. *1902*. **15**, 219.) *ϱ*

Lafeuille's Trockenverfahren.

Von Aulard.

Die von Maguin construirten Trockenöfen machen einen guten Eindruck, aber vergeblich fragt man sich, wie viele solcher Oefen nöthig sind, um an Ort und Stelle z. B. aus 5000 dz Rüben täglich etwa 4000 dz Wasser zu verdampfen, die genügen, um täglich 2 ha Feld 10 mm hoch unter Wasser zu setzen! (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 174.) *λ*

Nährstoffverluste beim Schnitzelpressen.

Von Herzfeld.

In Fortsetzung seiner Versuche fand Verf. bestätigt, dass die Verluste am kleinsten sind, wenn auf der Diffusionsbatterie kalt gearbeitet und kalt, aber möglichst vollkommen ausgelaugt wird. Die Pressbarkeit der Schnitte ist desto grösser (wenigstens bei mittleren Drucken), je heisser sie in die Pressen gelangen; für frische Schnitte wächst sie auffallend, wenn man (nach Steffen) kurze Zeit mit heissem Safte einmaischt, lässt aber wieder nach, wenn die Einmaischdauer verlängert wird. (Ztschr. Zuckerind. *1902*. **52**, 701.) *λ*

Säftereinigung nach Lehmkuhl.

Die Anwendung kleiner Mengen Thonerdesulfat ist nach Manoury und Vivien nichts weniger als neu und wurde schon vor etwa 20 Jahren in einigen Fabriken versucht. Man sparte viel Kalk und erhielt gute Säfte, hatte jedoch mit zwar sehr dünnen, aber sehr harten, störenden Niederschlägen in den Verdampfapparaten zu kämpfen. (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 135.) *λ*

[27]) Chem.-Ztg. Repert. *1900*. **24**, 24.

Absätze in den Kohlensäureleitungen der Zuckerfabriken.

Von Pellet.

Solche Absätze, die sich häufig in wenigen Wochen massenhaft bilden, bestehen oft bis zu 95 Proc. aus Sulfaten und Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, die, wie die Analyse zeigt, aus dem benutzten Kalksteine stammen. (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 125.)

Derartige Vorkommnisse beweisen, dass das Gas ungenügend gewaschen wurde, oder dass die Waschapparate zu klein oder schlecht construirt sind; wo diese Fehler sorgsam vermieden werden, kommen auch bei Benutzung von Kalksteinen, wie sie Verf. beschreibt, selbst nach monatelangem continuirlichen Betriebe solche Absätze nicht vor. *λ*

Krystallisation in Bewegung.

Von Horsin-Déon.

Verf. bespricht in sehr ausführlicher, aber wenig übersichtlicher Weise seine früheren Angaben und Berechnungen, die theilweise zu modificiren sind, stellt neue, ebenfalls nicht sonderlich klare Rechnungen an und erörtert schliesslich die Rolle der Uebersättigung, die er vermittelst eines besonderen Instrumentes direct messen zu können hofft. Da er seine Versuche nicht völlig zu Ende zu führen vermochte, so wird er sie in der nächsten Campagne fortsetzen und dann Weiteres berichten. (Journ. fabr. sucre *1902*. **43**, 37.) *λ*

Zuckerzerstörung bei der Raffination nach Wasilieff.

Von v. Niessen.

Verf. referirt über eine (russische) Abhandlung von Wasilieff, aus der hervorgeht, dass die Zuckerverluste weniger von der Höhe als von der Dauer der einwirkenden Erhitzung bedingt werden, daher beim Kochen nur gering sind, gross aber beim Stehen der Füllmassen im Füllhause und beim Stehen der Nachproducte in Bassins; auch beim Auflösen des Zuckers sollen schon reducirende Substanzen gebildet oder erheblich vermehrt werden, während sie beim Verkochen der Nachproducte an Menge stark abnehmen, und zwar in Folge weiterer Zersetzungen. (Centralbl. Zuckerind. *1902*. **10**, 1136.)

So weit aus dem nicht sehr klaren Berichte des Verf. zu ersehen ist, zeigten die von Wasilieff verarbeiteten Massen eine ganz abnorme Zusammensetzung, so z. B. enthielt die Füllmasse aus verschiedenen Theilen einer Brodform 0,82—1,46 Proc. reducirende Substanzen; dass derartige Massen zu weiteren Zersetzungen neigen und deshalb allgemeinen Schlüssen nicht gut zur Unterlage dienen können, ist wohl klar. Auch im Uebrigen bedürfen Wasilieff's Ergebnisse der Controle, wie auch Verf. anerkennt; dass jener zuerst den Einfluss der Zeitdauer der Erhitzung wahrgenommen haben soll, ist übrigens ganz irrthümlich. *λ*

Wirkt milchsaures Kali melassebildend?

Von Ilmer.

Für Gehalte von 8—14 Proc. dieses Salzes und bei 30—50° C. ist diese Frage zu verneinen, denn erst bei über 15 Proc. wird die Löslichkeit des Zuckers etwas erhöht; in den Melassen kommen aber höchstens 4 Proc. vor, allerdings neben grossen Mengen anderer Salze, die vielleicht indirect einwirken könnten. (Ztschr. Zuckerind. *1902*. **52**, 720.) *λ*

Veränderungen des Colonialzuckers.

Von Greig-Smith.

Die Veränderungen des rohen und Krystallzuckers beim Versand und während der Fabrikation sollen nach Beobachtungen in Hawaii, Queensland etc. zu einem grossen Theile einem besonderen Bacillus, Bac. levaniformans, zuzuschreiben sein, der stark invertirend und anscheinend auch gummiausscheidend wirkt und sehr allgemein verbreitet zu sein scheint. (Int. Sug. Journ. *1902*. **4**, 481.) *λ*

Herstellung klarer Invertzuckersirupe.

Von Wendeler.

Einer Beobachtung Eckleben's nachgehend, fand Verf., dass solche Sirupe auch dann dauernd klar bleiben und keine Krystalle ausscheiden, wenn sie bei der Darstellung überhitzt wurden, und zwar so weit, dass Invertzucker und dessen „Entwässerungsproducte" zu annähernd gleichen Theilen vorhanden sind. (D. Zuckerind. *1902*. **27**, 1390.) *λ*

Anfänge der Zucker- und Alkohol-Erzeugung in Nordfrankreich.

Von Vivien.

In Verfolg des Napoleonischen Decretes von 1812 wurden noch in demselben Jahre 338 Licenzen zur Errichtung von Rübenzuckerfabriken ertheilt, darunter 7 im Departement l'Aisne; der Zucker, den Barruel dem Kaiser bald darauf überreichte, kam ihm selbst auf Fr. 330 für 100 kg zu stehen. Eine Raffinerie errichtete Joly 1830 in St. Quentin, und 1831 erbaute ebenda Massy eine Melassen- und Rüben-Brennerei nach Dubrunfaut's Methode, stellte auch zuerst Schlempeöfen auf und führte die Darstellung und Aufarbeitung der Schlempekohle aus Melasse ein; in der nämlichen Fabrik wurden die ersten Versuche mit Dubrunfaut's Melassenentzuckerung durch Baryt gemacht. (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 86.) *λ*

Saftreinigung mit Aluminium. Von Besson. (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 131.)

Vortheile der Arbeit mit wenig Kalk. Von Zamaron. (Bull. Ass. Chim. *1902*. **20**, 145.)

Reinigung der Abflusswässer in Russland. Von Sljanski. (Ztschr. Zuckerind. *1902*. **52**, 769.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Benzidinblau; über einige Reactionen des Benzidins.

Von G. Saget.

1. Salzsaures Benzidin und Kaliumpermanganat. Wenn man zu einer wässerigen und kalten Lösung von salzsaurem Benzidin langsam eine ebenfalls wässerige und kalte Lösung von Kaliumpermanganat zusetzt, so bildet sich ein lebhaft blauer Niederschlag, welcher immer dunkler wird, je mehr Permanganat zugesetzt wird, bis eine dunkle Indigofärbung entstanden ist. Wenn man mit dem Zusatze des Permanganates fortfährt, so wird der blaue Niederschlag zersetzt, und es bleibt schliesslich ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd übrig. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist dann farblos und enthält Manganchlorür. Hört man mit dem Zusatze des Kaliumpermanganates auf, sobald der Niederschlag die dunkelindigoblaue Farbe erreicht hat, und filtrirt, so zeigt das Filtrat eine carmoisinrothe Farbe und enthält Manganchlorid, einen Ueberschuss an salzsaurem Benzidin und ein Oxydationsproduct dieser Base, welches die Lösung mattroth färbt. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag ist schön dunkelblau, aber nicht vollkommen unlöslich. Salzsäure verhindert die Reaction des Permanganates auf das Benzidinsalz. In Gegenwart von Schwefelsäure verläuft die Reaction in anderer Weise: es entsteht zuerst ein weisslicher Niederschlag von Benzidinsulfat, welcher auf Zusatz von Permanganat gelb wird. Derselbe gelbe Körper bildet sich, wenn man die Schwefelsäure nach dem Zusatze des Permanganates zugiebt, oder wenn man die Säure mit dem Permanganat vermischt, bevor man dieses dem salzsauren Benzidin zusetzt. Essigsäure verhindert nicht die Entstehung eines Niederschlages; dieser ist etwas grünlich und weniger lebhaft. 2. Salzsaures Benzidin und Mangansuperoxyd. In Gegenwart von überschüssigem salzsauren Benzidin und etwas Wasser zerriebenes Mangansuperoxyd giebt eine in kaltem Wasser sehr wenig lösliche dunkelblaue Masse. Bringt man dieselbe in viel kaltes Wasser, lässt absitzen und filtrirt, so ist das Filtrat bordeauxroth. Es enthält Manganchlorid und einen durch Kochsalz nicht fällbaren Farbstoff, der unlöslich in Aether und in Benzin ist. Dieser Farbstoff wird durch Wärme nicht zerstört. Der blaue Niederschlag sieht nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei sehr gelinder Wärme an freier Luft wie Indigopulver aus. Dieses Product ist nicht beständig. In wässeriger Suspension zersetzt es sich gegen 65°, ebenso wird es durch Salzsäure und Ammoniak sofort zersetzt. Das mit 10-proc. Essigsäure behandelte Benzidinblau ist etwas beständiger als dasjenige, auf welches Essigsäure nicht eingewirkt hat. Das Benzidinblau entsteht sehr leicht auf Gewebe, welches vorher mit Mangansuperoxyd behandelt ist. Man hat nur das so behandelte Gewebe in eine kalte Lösung von salzsaurem Benzidin einzutauchen. Die Nüance ist diejenige von Preussisch-Blau. Leider wird das Blau beim Trocknen an der Luft schmutzig grau. Verf. konnte es bisher nicht fixiren. — Tolidin giebt ebenso mit Mangansuperoxyd ein Blau, welches aber weniger schön ist, als das mit Benzidin, dabei aber ganz so unecht. (Monit. scient. *1902*. 4. Sér. **16**, 655.) *γ*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Kohlenfelder Russlands.

Kohlen werden in Russland an verschiedenen Stellen gefunden, doch sind von wesentlicher und allgemeiner Bedeutung nur die Fundstätten im Donezbecken und in Polen, dann folgen der Ural, das Becken von Moskau und der Kaukasus. Die Förderung der Kohlen des Donezgebietes könnte noch wesentlich erhöht werden, um dem Bedarfe des Landes zu genügen, doch sind die Transportkosten auf die weiten Strecken so hoch, dass nur ein gewisser Rayon in Betracht kommen kann. In dem Gebiete der baltischen Häfen hat einstweilen englische Kohle Absatz, ebenso bezieht Polen sein fehlendes Brennmaterial billiger aus Schlesien, während die Donezkohle im Schwarzen Meer-Gebiete die englische Kohle verdrängt hat und noch weiter bis in's Mittelmeer verdrängen könnte, wenn die Förderung in den Gruben gesteigert werden würde. Die Kohle des Donezbeckens umfasst ein Gebiet von 20000 Quadratwerst, gefunden werden verschiedene Sorten Kohlen. Die Gewinnung von Anthracit ist in Abnahme begriffen. An bituminöser Kohle wird in Russland viel gefunden. Im Gouvernement Jekaterinosslaw allein ist das Vorhandensein von 45 abbauwürdigen Flötzen mit einer Gesammtmächtigkeit von 112 Fuss festgestellt worden, der Kohlenvorrath derselben wird auf 415 Milliarden Pud geschätzt. Die bedeutende Entwickelung der Eisenbahnen in Südrussland in den letzten 25 Jahren hat dazu beigetragen, dass diese etwa ein Drittel der Gesammtförderung verbrauchen. Das Moskauer Kohlengebiet ist sehr gross und erstreckt sich über viele Gouvernements, doch ist die Qualität der Kohle eine schlechte, und die Unkosten sind hoch, daher arbeiten in diesem Gebiete nur wenig Werke. Das polnische Becken ist als eine Fortsetzung des schlesischen zu betrachten und etwa 200 Quadratmeilen gross. Die Qualität und Mächtigkeit der Kohle ist ungleich. Im Ural findet sich die Kohle auf der Westseite fast ununterbrochen längs dem Gebirge, an der Ostseite ist sie häufig durchbrochen. Die Kohle ist theils mager und weich, theils Anthracit und Kokskohle. In Westsibirien kommt nur der Kusnezker District in Betracht, er umfasst ein Gebiet von fast 20000 Quadratmeilen, trägt aber nicht viel dazu bei, die Bedürfnisse des Landes nach Kohle zu befriedigen. Von den grossen Verbrauchscentren liegt es zu entfernt, und die örtliche Nachfrage ist gering. Schon während des Baues der sibirischen Bahn wurde auf das Vorkommen von Kohle gefahndet, in den Kirgisensteppen wurde gute Kohle in Djaman-Tau und in Taldy-Skol gefunden. Sie kann auf dem Wasserwege der Bahn zugeführt werden. In Mittelsibirien ist im Jenissei-Becken Kohle gefunden worden, so an der Oka, Nebenfluss der Angara, sind Lignitlager von $6^1/_2$ Fuss Mächtigkeit entdeckt, an den Abhängen der Baikalkette. Ferner ist Kohle reichlich im Amurthale vorhanden. Letztgenannte Lager scheinen jedoch wenig untersucht und ausgebeutet zu sein. (Ind. Beil. St. Petersb. Ztg. *1902*, 62.) *a*

Bindemittel für Brennstoffbriquettes.

Von Steger.

Während bei Torf und Braunkohle die Herstellung von Briquettes auch ohne Bindemittel möglich ist, ist sie bei Steinkohlen ohne Bindemittel aussichtslos, da das Bitumen erst bei 200° erweicht. Man setzt also Bindemittel zu. Die mit Hartpech gemachten Briquettes zeichnen sich durch grosse Haltbarkeit aus, Weisspech eignet sich weniger, ebenso Theer, weil hier auch noch eine Trocknung nöthig ist. Von anderen Bindemitteln sind noch besprochen: Asphalt, Mineralöl, Schieferöl des Posidonienschiefers, Russ, Stärkekleister, Melasse, Cellulose, Sulfitcelluloselauge, harzsaure Salze, Albuminate. Von anorganischen Bindemitteln werden genannt: Lehm, Thon, Sorelcement, Kalk, Gyps, Wasserglas, Gichtstaub. (Ztschr. Berg-, Hütten- u. Salinenw. *1902*. **50**, 311.) *u*

Ein neues Verfahren der Aufbereitung von Sulfureterzen.

Von A. Froment.

Es giebt Erze, die sich nur mit grossen Verlusten auf nassem Wege aufbereiten lassen, hierzu gehören Gemenge aus Eisenkies, Chalkopyrit mit basischer Gangart. Auf nassem Wege betrug der Verlust ca. 40 Proc., und auch nach dem Elmore-Verfahren mit Petroleum war das Ergebniss nicht besser. Das vom Verf. erfundene Verfahren gestattet die fast vollständige Abscheidung der Schwefelerze von Kupfer, Blei und Zink. Das Erz wird zerkleinert auf eine Grösse, die der der Pochmehle von Golderzen entspricht. Der Aufbereitungsapparat nimmt einen Raum von ca. 8 qm ein und kann täglich 15—20 t aufbereitetes Material liefern. Das Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen: Kommen Schwefelmetalle in eine fette Flüssigkeit, so zeigen die feinen Sulfidtheilchen die Neigung, sich kugelähnlich zu vereinigen und auf der Oberfläche zu schwimmen. Steigt durch die Flüssigkeit irgend ein Gas auf, so bedecken sich die Gasblasen mit einer Schwefelmetallschicht, steigen an die Oberfläche und bilden hier eine Art Erzmagma. Die Bildung dieser Erzhäutchen wird befördert, wenn das Gas in nascirendem Zustande sich befindet. Man kann den Versuch im Kleinen machen, wenn man 10 g Kupferkies und Gangart und 1 g Kalk mit 30 g Wasser in ein Reagirrohr bringt und einige Tropfen Schwefelsäure und etwas Oel hinzufügt. Die Trennung geht sehr rasch vor sich. Es wurden nach diesem Principe verarbeitet ein Kupfererz mit 12 Proc. Kupferkies, 15 Proc. Eisenkies, 20 Proc. Spatheisenstein, 16 Proc. Dolomit und Kalk und 37 Proc. anderer Gangart. In einigen Secunden war das Schwefelerz von der Gangart getrennt. Im Rückstande war keine Spur Kupfer nachzuweisen. Bei Gemischen von Schwefelkies und Chalkopyrit wird nur letzterer hochgetrieben. Verf. will auch Blei-Zink-Eisen-Mischerze auf diese Weise scheiden. Die Apparatur, welche sehr einfach ist, wird genauer beschrieben. Erz und Oel werden auf Compressionsfiltern getrennt, das Oel geht wieder in den Process zurück, der Verlust soll nur 3 Proc., d. s. ca. 5 kg pro 1 t Erz, betragen. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902*. **50**, 441.) *u*

Phosphor, Schwefel und Arsen im Stahle. Von J. Schaffir. (Chimik *1902*. **2**, 671.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Ueber das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse.

Von F. Förster und E. Müller.

Obwohl es feststeht, dass die Hypochlorite bei der Elektrolyse neutraler oder schwach saurer Alkalichloridlösungen Zwischenproducte auf dem Wege zu den Chloraten sind, so war es doch noch unentschieden, ob deren Bildung durch primäre anodische Oxydation oder secundär erfolgt. Die Verf. unternahmen deshalb eine erneute Untersuchung der Elektrolyse der Hypochlorite, die zu folgenden Ergebnissen führte. Elektrolysirt man äquimoleculare Lösungen von Alkalihydrat, -hypochlorit und -chlorid mit wachsender Spannung, so erfolgt der Durchgang einer bestimmten Stromstärke in der Hydratlösung beim niedrigsten, in der Chloridlösung beim höchsten Anodenpotentiale. Bei zwischenliegenden, die Elektrolyse von Hypochloriten kennzeichnenden Werthen der anodischen Spannung findet Entladung von Cl′-Ionen statt. Im Augenblicke der anodischen Entladung bilden ClO′-Ionen, vermuthlich unter

Mitwirkung des Wassers, Chloratsauerstoff und Chloridchlor im Sinne der Gleichung: $6ClO + 3H_2O = 2HClO_3 + 4HCl + 3O$, während Sauerstoff an der Anode entweicht. Diese anodische Chloratbildung tritt ein, sowohl wenn Lösungen von freier unterchloriger Säure, als auch wenn neutrale oder alkalische Hypochloritlösungen der Elektrolyse unterliegen. Daneben ist, sofern unveränderte ClO'-Ionen mit anodischem Sauerstoff bei Potentialen über —1,1 V. zusammentreffen, primäre Chloratbildung möglich, jedenfalls aber nur in geringem Maasse im Sinne der Gleichung: $ClO' + 2O = ClO_3$. Secundäre Chloratbildung tritt bei der Elektrolyse des Hypochlorites ein, wenn ein nicht zu kleiner Bruchtheil des Hypochloritsauerstoffs als freie unterchlorige Säure in einem erheblichen Theile des Elektrolyten bestehen bleiben kann, sie erfolgt also, wenn der Elektrolyt eine Ansäuerung erfahren hat. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 633, 665.) *d*

Elektrochemische Constitutionsbestimmungen an Silbersalzen.

Von H. Ley und K. Schäfer.

In den Salzen tautomer reagirender Wasserstoffverbindungen kann das Metall an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden sein. Da in den Quecksilbersalzen der Säureamide und Säureimide Metallstickstoffverbindungen vorliegen, das Silber aber mit dem Quecksilber in elektrochemischer Hinsicht manche Aehnlichkeit zeigt, so war zu untersuchen, wie sich in dieser Hinsicht das Silber verhielt. Die Verf. haben diese Frage mit Hülfe des Nernst'schen Principes der Löslichkeitsverminderung zu beantworten unternommen, welches zu entscheiden gestattet, ob zwei Salze gleiche Constitution, d. h. in wässeriger Lösung gleiches Anion besitzen oder nicht Die angestellten Versuche ergaben, dass das alleinige Vorkommen der Stickstoffformen bei den Silbersalzen ausgeschlossen ist, wie bereits aus rein chemischen Gründen gefolgert werden konnte, dass aber die Möglichkeit eines in der Lösung der Silbersalze zwischen beiden Formen bestehenden Gleichgewichtszustandes vorhanden ist. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 694.) *d*

Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen.[28]

Von Edward R. Taylor.

Der Taylor'sche Ofen hat die Schwefelkohlenstoffgewinnung in Amerika ganz verändert. Verf. macht Angaben über die Entwickelung des Ofens und erläutert dessen Einrichtung. Der Ofen besteht jetzt in der Hauptsache aus zwei aufrecht stehenden, concentrischen, gemauerten Cylindern, deren innerer Kohle enthält, während der Zwischenraum mit Schwefel ausgefüllt wird, im unteren Theile sind zwei Kohlenelektroden mit je 20 Quadratzoll Oberfläche eingesetzt, welche die Erhitzung und Verbrennung der niedersinkenden Masse bewirken. Der Kohlenabbrand soll gering sein. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. *1902.* 1, 115.) *u*

Eine elektrolytische Untersuchung der Brenzweinsäure.

Von George W. Rockwell.

Bei der elektrolytischen Oxydation und Reduction der Brenzweinsäure hat Verf. Acetaldehyd, Essigsäure, Essigsäureester und Milchsäure nachweisen können; wahrscheinlich bildet sich auch Diacetyl und Propionsäure. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* 24, 719.) *γ*

Versuche über die elektrolytische Oxydation des Naphthalins.

Von A. Panchaud de Bottens.

Das Naphthalin ist einer Oxydation in verschiedenem Grade fähig. Um sie durchzuführen, wurde zunächst untersucht, ob die Zersetzungsspannung des Elektrolyten, als welcher Schwefelsäure oder Essigsäure benutzt wurde, vor und nach Zusatz eines Depolarisators Aufschluss über den Grad der Angreifbarkeit geben würde. Da sich diese Versuche als aussichtslos erwiesen, so wurde versucht, das Naphthalin elektrolytisch zu oxydiren. Als Elektroden dienten Platinplatten oder elektrisch oxydirte Bleiplatten. Der Untersuchung wurden unterworfen eine Lösung von Naphthalin in Aceton, in Eisessig-Schwefelsäure und α-naphtalinmonosulfosaurem Natrium. Die Lösungen des Naphthalins in Nichtleitern wurden mit Schwefelsäure leitend gemacht. Gefunden wurde in fassbarer Menge α-Naphthochinon und Phthalsäure, als Hauptproduct aber trat ein brauner Körper auf, der noch nicht idenficirt werden konnte. Naphthochinon entstand nur in der Kälte in Aceton-Schwefelsäure, es veränderte sich aber grösstentheils sofort durch Oxydation. Phthalsäure trat in der Kälte, wie in der Wärme auf bei Oxydation des Naphthalins aus seiner mit dem Natriumsalze gemischten freien α-Monosulfosäure und bei der Oxydation der 1,2,4-Amidonaphtholsulfosäure. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 673.) *d*

Moderne elektrochemische Theorien. Von Louis Kahlenberg. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. *1902.* 1, 119.)

Wasserbatterie von Leppin & Masche. (Elektrochem. Ztschr. *1902.* 9, 122.)

Ueber die Complexbildung von Quecksilbersalzen. Nach Versuchen von Cl. Immerwahr und Jander. Von R. Abegg. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 688.)

Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genussmitteln durch Elektrolyse. Von Chr. Mebold. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* 8, 690.)

[28]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 28.

16. Photochemie. Photographie.

Die Wirkung des Persulfates auf die organischen Entwickler.

Von R. Namias.

Wenn man eine 5-proc. Lösung von Ammoniumpersulfat im Ueberschusse auf eine wässerige Lösung von Hydrochinon einwirken lässt, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach gelb, nach einigen Stunden aber braun, unter Bildung prächtiger Krystalle in Form sehr langer Nadeln von dunkelgrüner Farbe. In kaltem Wasser sind dieselben fast gar nicht, in warmem Wasser dagegen leicht löslich. Diese charakteristische Reaction konnte durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$C_6H_4(OH)_2 + (H_4N)_2S_2O_8 = (H_4N)_2SO_4 + H_2O + C_6H_4O_2.SO_3.$$

Lässt man die Persulfatlösung im Ueberschusse auf Eikonogen (Natriumsalz eines Amidosulfoderivates des Naphthols) einwirken, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich darauf unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, welche immer dunkler wird, löst. Dieser Niederschlag kann nur durch das Persulfat erzeugt werden, denn die frei werdende Sulfosäure ist in Wasser wenig löslich, während das Persulfat Oxydation erzeugt und die oxydirten Lösungen sämmtlich löslich sind. Bei Wirkung des Persulfates auf Diamidophenol entsteht sofort eine röthliche Färbung, die sich nach und nach in Braun umsetzt; die Flüssigkeit wird trübe und liefert einen braunen Niederschlag. Bei Wirkung des Persulfates auf Metol färbt sich die Flüssigkeit schön violett, und die Intensität der Farbe nimmt allmälich zu, ohne dass Trübung eintritt. Glycin leistet der Oxydation den meisten Widerstand; erst nach mehreren Stunden beginnt die Flüssigkeit sich zu färben, und nach 12 Std. zeigt sich eine sehr schwache violette Färbung. Bei Wirkung des Persulfates auf Pyrogallol entsteht eine gelb-braune Färbung, die rasch roth-braun wird. (Eder's Jahrb. *1902.* **16**, 120.) *f*

Ueber die Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes durch Natriumsulfitlösung.

Von E. Valenta.

Georg Hauberrisser[29]) hatte die Ansicht ausgesprochen, dass in dem mit Sublimat gebleichten und mit Natriumsulfit geschwärzten Silberbilde eine Quecksilber-Silber-Schwefelverbindung vorhanden sei. Um die Richtigkeit dieser Behauptung zu prüfen, stellte Verf. Untersuchungen an. Dieselben ergaben, dass das Product der Behandlung von Mercuro-Silberchlorid mit Natriumsulfit keinen Schwefel enthält, und dass mithin die erwähnte Annahme Hauberrisser's unrichtig ist. Dagegen lässt sich das Vorhandensein von Chlorsilber durch Behandeln des Schwärzungsproductes mit Ammoniak und Ansäuern des Filtrates mit Salpetersäure leicht nachweisen und die Menge des letzteren bestimmen. Der Verlauf der Reaction bei Einwirkung von Natriumsulfit auf das mit Sublimat gebleichte Silberbild wird vom Verf. in folgender Weise erklärt: Das Mercurochlorid wird unter Bildung von Mercurosulfit nach der Gleichung: $2HgCl + Na_2SO_3 = Hg_2SO_3 + 2NaCl$ umgesetzt. Das entstandene Mercurosulfit zerfällt einestheils unter Abspaltung von Quecksilber und Bildung von Mercurisulfit nach der Gleichung: $Hg_2SO_3 = Hg + HgSO_3$; anderentheils setzt es sich mit dem Silberchlorid um und reducirt dasselbe unter Bildung von Mercurochlorid und Mercurisulfit zu metallischem Silber: $Hg_2SO_3 + AgCl = Ag + HgCl + HgSO_3$. Bei genügend langer Einwirkung der Natriumsulfitlösung und Ueberschuss an Sulfit wird alles AgCl und HgCl umgesetzt, indem gleichzeitig ein Fixirungsprocess nach der Gleichung: $2AgCl + Na_2SO_3 + xNa_2SO_3 = Ag_2SO_3.xNa_2SO_3 + 2NaCl$ stattfindet. Das Bild enthält dann nur noch Silber und Quecksilber. Gewöhnlich lässt man aber die Natriumsulfitlösung nicht genügend lange einwirken, und in diesem Falle dürfte das geschwärzte Bild meist noch schwankende Mengen von Chlorsilber enthalten. Eine beständigere Schwärzung erhält man bei Benutzung einer Entwicklerlösung, da in diesem Falle alles AgCl zu Ag reducirt wird. (Phot. Corr. *1902.* **39**, 513.) *f*

Rothempfindliche Bromsilbergelatineplatten.

Von W. H. Burbank.

Für die Rothsensibilisirung der Trockenplatten mittels des Badeverfahrens wird die folgende Vorschrift angegeben: Man erwärmt 1 g Cyanin mit 30 g Chloralhydrat und 120 ccm destillirtem Wasser 30 bis 40 Min. im Wasserbade, schüttelt die Lösung gut um und setzt ihr 30 ccm des stärksten Ammoniaks zu. Hierbei wird Chloroform frei, und das gefällte Cyanin befindet sich in löslicher Form an den Seitenwänden des Gefässes. Man lässt absitzen und giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab. Man löst das Cyanin in ungefähr 100 ccm Alkohol und setzt zu dieser Lösung eine durch Wärme erzeugte Lösung von 8 g Chininsulfat in 60 ccm Alkohol hinzu. Dann verdünnt man die Lösung mit Alkohol so viel, dass sie im Ganzen 250 ccm ergiebt. Das Sensibilisirungsbad wird, wie folgt, gemischt: Dest. Wasser 160 ccm, Cyaninlösung 1 ccm, Ammoniak (stärkstes) 1 ccm, Silbernitratlösung 1:40 5 Tropfen. Die Mischung ist vor dem Gebrauche umzuschütteln. Man badet die Platten 4—5 Min., spült sie ab und trocknet im Trockenschranke, in welchem eine offene Schale mit conc. Schwefelsäure steht. Die Cyanin-Vorrathslösung muss möglichst gegen das rothe Licht der Dunkelzimmerlaterne geschützt werden. (Phot. Rundschau *1902.* **16**, 177.) *f*

[29]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 112.

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuss in Cöthen (Anhalt).