

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 7. Februar 1903.

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

No. 2. Jahrgang XXVII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure.

Von W. Herz.

In Dammers Handbuche der anorganischen Chemie wird ohne Angabe der Literatur mitgeteilt, daß Borsäure in Salzsäure leichter löslich ist als in Wasser. Nach den Versuchen des Verf. ist die Löslichkeit der Borsäure entgegen dieser Angabe immer kleiner bei steigendem Chlorwasserstoffgehalte und erreicht schließlich einen innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert. Bei der geringen Dissoziation der Borsäure kann die riesige Abnahme der Löslichkeit nicht auf den Rückgang der Dissoziation durch die Wasserstoff-Ionen der Salzsäure zurückgeführt werden. Es liegen hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor, wie sie für den Rückgang der Löslichkeit von Basen in Basen und Säuren in Säuren besonders von Sackur konstatiert worden sind. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 355.) δ

Über die radioaktiven

Bestandteile des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende.

Von W. Marckwald.

Versetzt man die salzsaure Lösung des aktiven Wismutoxychlorides mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung, so färbt sie sich dunkel, und nach mehrstündigem Stehen sammeln sich am Boden des Gefäßes feine, schwarzbraune Flocken, welche abfiltriert und getrocknet rein schwarz erscheinen. Das aus dem Filtrate abgeschiedene Wismutoxychlorid ist nahezu inaktiv, der Filtrerrückstand hingegen überaus aktiv. Die Abscheidung des Metalles auf diesem Wege führt zu einem viel reineren Produkte als die elektrolytische. Zwar ist die Ausbeute dem Gewichte nach viel geringer (kaum $\frac{1}{10000}$ vom angewandten Wismutsalze), doch ist die Wirksamkeit des Niederschlages merklich größer als diejenige des früher gewonnenen Körpers. Das Metall unterscheidet sich, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, nur durch seine Radioaktivität vom Tellur; Verf. bezeichnet es vorläufig als Radiotellur. — Sodann wendet sich Verf. noch gegen verschiedene Stellen einer Abhandlung von Giesel¹⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4239.) β

Über die Stellung des Tellurs im natürlichen System der Elemente. Von Karl Seubert. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 246.)

Das System (SbCl₃—HCl—H₂O). Von J. M. van Bemmelen, unter Mitwirkung von P. A. Meerburg und U. Huber Noodt. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 272.)

Das Atomgewicht des Lanthans. Eine Antwort an Herrn H. C. Jones. Von Bohuslav Brauner. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 317.)

Über das Wesen des metastabilen Zustandes. Von F. W. Küster. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 363.)

Das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und -hydroxyd. Von A. A. Noyes und D. A. Kohr. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1141.)

2. Anorganische Chemie.

Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit.

Von G. v. Knorre.

In zahlreichen Versuchen suchte Verf. die besten Bedingungen zur Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit festzustellen. Aus dem umfassenden Materiale sei nur einiges von den Ergebnissen herausgegriffen. Will man ein möglichst reines Stickgas erzielen, so sind die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß freie Säure nicht auftreten kann. Das Operieren bei Luftabschluß dürfte allerdings bei einem praktisch zu verwendenden Verfahren zur Stickstoffherstellung zu umständlich sein; ist aber auch bei Beginn der Zersetzung im Kolben, wie dies gewöhnlich der Fall sein wird, Luft vorhanden, so genügt es, die ammoniumnitritthaltige Flüssigkeit vor dem Erwärmen mit ein paar Tropfen Ammoniak zu versetzen; sehr zu empfehlen ist ferner auch der Zusatz eines Salzes, welches in der Wärme aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei macht, insbesondere von neutralem gelben Kaliumchromat. Den reinsten Stickstoff erhält man bei Verwendung von Natriumnitrit

und überschüssigem Ammoniumsulfat unter Zusatz von neutralem Chromat oder einigen Tropfen Ammoniak (1 T. Nitrit, 1—2 T. Ammoniumsulfat, 1 T. gelbes Kaliumchromat). Um den Stickstoff von Ammoniak zu befreien, ist eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure vorzuschalten; zur Absorption etwa vorhandenen Stickoxydes empfiehlt sich eine mit Chromsäurelösung beschickte Lungensche Zehnkugelhöhre. — Stickstoff, der von Dr. Fr. Krüger aus reiner Diazonaphthalinsulfosäure durch Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure hergestellt war, erwies sich als durchaus frei von Stickoxyd. (Chem. Ind. 1902. 25, 531, 550.) β

Über die

Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Quecksilberchlorid.

Von C. Montemartini und U. Egidi.

Schon 1860 wurde von Rose die Reaktion $2\text{HgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HgCl} + 2\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ vorgeschlagen für die Bestimmung des Quecksilbers aus Sublimatlösungen. Für diese Bestimmung soll man nach den Anweisungen von Rose einen großen Überschuß der phosphorigen Säure zusetzen und die Mischung bis auf 60° erwärmen. Die Verf. haben nun die Geschwindigkeit der Reaktion bei den durch die Gleichung ausgedrückten Mengenverhältnissen und bei gewöhnlicher Temperatur studiert. Mittels titrierter Lösungen wurden die reagierenden Substanzen mit einer gemessenen Menge Wasser in mehrere Glaskolben eingeführt und nach verschiedener Zeit das in Lösung bleibende Quecksilberchlorid in geeigneter Weise bestimmt. Die in verschiedenen Tabellen zusammengefaßten Ergebnisse der von den Verf. ausgeführten Versuchsreihen geben, zusammen mit den verflossenen Zeiten, die Mengen des niedergeschlagenen Quecksilberchlorids, die des in Lösung bleibenden Quecksilberchlorids, auf 100 ccm der Lösung berechnet, und die für eine Reaktion zweiten bzw. dritten Grades berechneten Werte der Konstanten k_2 und k_3 . Die Formeln für diese Berechnungen sind $k_2 = \frac{1}{T} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$ und $k_3 = \frac{1}{T} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right)$, welche durch Integration aus folgenden Gleichungen abgeleitet werden: $-\frac{dc}{dT} = k_2 c^2$ bzw. $-\frac{dc}{dT} = k_3 c^3$. Die Temperatur schwankte zwischen 18° und 19°. Es ergab sich im ganzen, daß, wenn Quecksilberchlorid und phosphorige Säure in dem Verhältnis $2\text{HgCl}_2 : \text{H}_3\text{PO}_3$ stehen, die Reaktion eine solche dritten Grades ist; bei dem Verhältnis $4\text{HgCl}_2 : \text{H}_3\text{PO}_3$ kann die Reaktion sowohl als zweiten, wie auch dritten Grades angesehen werden. Es ist vorauszusehen, daß bei der Vergrößerung der wirkenden Masse eines der reagierenden Körper entschieden eine Reaktion zweiten Grades sich vollziehen wird. (Gazz. chim. ital. 1902. 32, 2. Vol., 182.) ζ

Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Platinsäuren I.

Von A. Miolati.

In seiner Untersuchung der Verbindung von Norton oder Tetrachlorplatinsäure hat Jörgensen beobachtet, daß, wenn man zu 1 Mol. Platintetrachlorid genau 1 Mol. Ammoniak hinzufügt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser Ammoniumchloroplatinat zurückbleibt, während eine braune Substanz in Lösung geht. Diese braune Substanz, welche man beim Eindampfen der Lösung erhält, besitzt nach Jörgensen die Formel $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$ und würde sich nach der Gleichung:



bilden. Im Vereine mit Ugo Pendini ist es dem Verf. gelungen, zu beweisen, daß die wässrige Lösung der Verbindung in der Tat die Bichlorplatinsäure enthält. Ferner hat ein anderer Schüler Miolatis, Italo Bellucci, gefunden, daß Wasserstoffplatinchlorid mit überschüssigem Kalk-, Baryt- und Strontianwasser, dem Sonnenlichte ausgesetzt, Niederschläge liefert, welche sämtlich der Formel $\{\text{PtCl}(\text{OH})_5\}\text{Me}'' \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Beim Erhitzen des Kalksalzes auf 100° fand er, daß von den $3\frac{1}{2}$ Wassermolekeln, welche nach Weiß, Döbereiner und Johansen aus der Verbindung ausgetrieben werden können, nur ein einziges weggeht. Durch Doppelumsetzung hat er ferner aus dem Baryumsalze die unlöslichen Silber-, Blei-, Thallium- und Quecksilbersalze erhalten, was die Beständigkeit des Anions $\{\text{PtCl}(\text{OH})_5\}''$ beweist. Bellucci hat auch durch Schwefelsäure aus dem Baryumsalze Lösungen erhalten, in welchen er titrimetrisch die Anwesenheit einer zweibasischen Säure feststellen konnte. Beim Einengen dieser Lösungen im Vakuum bilden sich aber

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3608; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 337.

keine Krystalle, gerade wie es auch für die Lösungen der Dichlorplatin-säure der Fall ist. Aus den Versuchen kann man mit Sicherheit auf die Existenz einer Monochlorplatin-säure $\{PtCl(OH)_5\}H_2$ schließen und sie der Hexa-, Penta-, Tetra- und Bichlorplatin-säure an die Seite stellen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 251.) δ

Über die Trichlorplatin-säure.

Von A. Miolati und U. Pendini.

Die Chlorplatin-säure H_2PtCl_4 zeigt in bezug auf Beständigkeit eine bemerkenswerte Verschiedenheit von der Chlorplatin-säure H_2PtCl_6 . Die Lösungen der ersteren können nicht über eine gewisse Konzentration gebracht werden, ohne daß eine Entbindung von Chlorwasserstoff beobachtet wird. Die Verf. haben das erste Zersetzungsprodukt der Chlorplatin-säure etwas näher untersucht. Das Verhalten der Verbindung zeigt, daß sie eine zweibasische Säure von der Formel $\{PtCl_3(OH)\}H_2$ darstellt, welche in Anlehnung an die früher für die chlorierten Platin-säuren vorgeschlagene Nomenklatur Trichlorplatin-säure genannt werden kann. Diese Säure nimmt in der Reihe des bivalenten Platins die entsprechende Stellung ein, welche der Verbindung von Pigeon in derjenigen des tetravalenten zukommt. Beide Säuren können in der Tat als die Additions-produkte von 1 Mol. Wasser und Chlorwasserstoff an das entsprechende Chlorid betrachtet werden. Die Lösungen der Trichlorplatin-säure besitzen deutlich saure Reaktion und werden durch Silber- und Bleiacetat-lösungen gefällt. Die Verf. haben das Silbersalz $\{PtCl_3(OH)\}Ag_2$ und das Bleisalz $\{PtCl_3(OH)\}Pb$ dargestellt und analysiert. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 264.) δ

Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumtetranitritodiaminkobalt.

Von A. Miolati und F. W. Grottanelli.

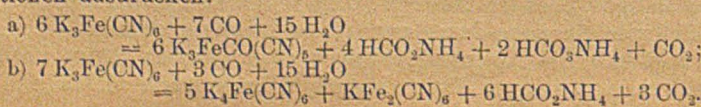
Der Zweck der Versuche, welche die Verf. ausgeführt haben, war, andere dem Kaliumtetranitritodiaminkobalt $\{Co(NO_2)_4(NH_3)_2\}K$ analoge Salze darzustellen, da dieses Salz der einzige Repräsentant der entsprechenden Klasse wichtiger Verbindungen ist. Nimmt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure und löst darin, bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, nach und nach das fein gepulverte Erdmannsche Salz $\{Co(NH_3)_2(NO_2)_4\}K$, so färbt sich die Lösung schön dunkelrot, und nitrose Dämpfe entweichen. Das Wasserbad darf nicht kochend sein, und man muß keine so große Menge Substanz nehmen, weil ein langes Erhitzen der Lösung, wie es bei Anwendung von viel Substanz nötig ist, schädlich wirkt, indem sich Kobaltoxalat bildet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein schön krystallisiertes, dunkelrot gefärbtes Salz ab. Die Verf. haben versucht, das saure Kaliumoxalat und die berechnete Menge Oxalsäure (1 Mol. oder 2 Mol.) auf das Erdmannsche Salz einwirken zu lassen, haben aber dabei Krystallisationen erhalten, welche keine konstante Zusammensetzung aufwiesen; nur bei Anwendung eines Überschusses von Oxalsäure konnte ein wohldefiniertes Salz erhalten werden. Es bildet sich durch Substitution zweier Nitrogruppen durch eine C_2O_4 -Gruppe. Das Salz ist in Wasser wenig löslich, seine Lösung ist intensiv rot gefärbt; behandelt man es mit einer kochenden Auflösung von Silbernitrat, so löst es sich schnell und vollständig auf, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein rotes krystallinisches Pulver ab, welches das der analysierten Kaliumverbindung entsprechende Silbersalz darstellt. Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte mit Mercuronitrat, so scheiden sich sogleich rosarote, nadelförmige, glänzende Krystalle ab, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind, während sie durch heißes Wasser teilweise zersetzt werden. Ferner wurde die heiße Lösung des Silbersalzes mit einer ebenfalls heißen Bleichloridlösung versetzt, bis sich gerade noch Chlorsilber bildete. Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich das dunkelrote, krystallinische Bleisalz ab. Durch die untersuchten Salze wird die Existenz des mono-

valenten Säurekomplexes $Co \left[\begin{matrix} (NO_2)_2 \\ (NH_3)_2 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right]$ sicher erwiesen. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 268.) δ

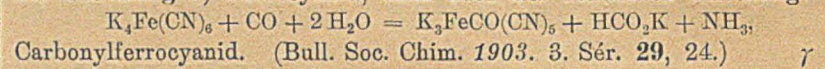
Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid.

Von J. A. Muller.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid Kaliumcarbonylferricyanid, und die Umsetzung des Ferricyanids in das Carbonylferricyanid kann vollständig oder scheinbar vollständig in Gegenwart eines genügenden Überschusses an Kohlenoxyd vor sich gehen. Wenn nun Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid reagiert, so bildet sich gleichfalls Kaliumcarbonylferricyanid, und der Umsetzung geht keine Bildung von Ferrocyanid vorher, sondern sie vollzieht sich direkt. Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid läßt sich, wenn das Gas im Überschuss ist, durch folgende zwei gleichzeitig und unabhängig voneinander verlaufende Reaktionen ausdrücken:



Bei Gegenwart eines großen Überschusses an Kohlenoxyd geht Reaktion a) fast ausschließlich vor sich, und Reaktion b), d. h. die, welche das Ferrocyanid entstehen läßt, hat nur ganz nebensächliche Bedeutung. Der Versuch hat gezeigt, daß die Umsetzung des Ferricyanids in das Carbonylferricyanid direkt geschieht. Denn es bildet sich zuerst nach der Gleichung b) Ferrocyanid, dann nach der bekannten Gleichung:



Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliummanganocyanid, -kobaltcyanid, -chromocyanid und -platinocyanid.

Von J. A. Muller.

Die glatte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumferricyanid und -ferricyanid unter Bildung von Carbonylferricyanid hat den Verf. zu der Untersuchung veranlaßt, ob andere komplexe Cyanide nicht mit diesem Gase unter Bildung entsprechender Carbonylcyanide zu reagieren vermöchten. Aus den angestellten Versuchen lassen sich jedoch die beiden nachstehenden Schlußfolgerungen ziehen: 1. Kaliumkobaltcyanid, -chromocyanid und -platinocyanid scheinen keine dem Kaliumcarbonylferricyanid analogen Carbonylcyanide bilden zu können, und die Existenz eines Kaliumcarbonylmanganocyanids bleibt zweifelhaft. 2. Kaliummanganocyanid und -chromocyanid sind bei Gegenwart von Wasser weniger beständige Verbindungen als das entsprechende Ferro- und Ferricyanid und besonders als das Kobalti- und Platinocyanid. Was speziell die durch Doppelzersetzung erhaltenen Chromocyanide betrifft, so ließ sich beobachten, daß die gebildeten Niederschläge meistens in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure löslich sind, wie es einfache Doppelcyanide sein würden. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 27.) γ

Zur Kenntnis der Manganite. Von Max Salinger. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 322.)

Untersuchungen über das Cer und das Lanthan. Von W. Muthmann und K. Kraft. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 261.)

Spezifische Wärme einiger Cer- und Lanthanverbindungen. Von F. Kellenberger und K. Kraft. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 279.)

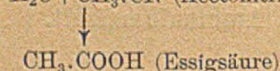
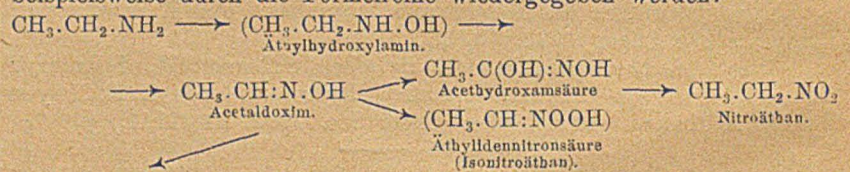
Über die Dissoziation des Lanthanwasserstoffs und Cerwasserstoffs. Von W. Muthmann und E. Baur. (Lieb. Ann. Chem. 1902. 325, 281.)

3. Organische Chemie.

Über die Oxydation des Äthylamins und Methylamins.

Von Eug. Bamberger.

Die vom Verf. früher ausgesprochene Vermutung, daß die Umwandlung des Benzylamins bei der Oxydation in Benzaldoxim, Benzhydroxamsäure, Phenylnitromethan usw. das erste Beispiel einer allgemeinen für Aminbasen vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ geltenden Oxydationsreaktion sei, ist vom Verf. an den einfachsten Vertretern derartiger Amine, am Methylamin und Äthylamin, geprüft und als richtig befunden worden. Unter der Einwirkung von Sulfomonopersäure oxydiert sich Äthylamin zu: Acetaldoxim, Acethylhydroxamsäure, Nitroäthan, Acetonitril und Essigsäure, und in analoger Weise Methylamin zu: Formoxim, Formhydroxamsäure, Nitromethan, Cyanwasserstoff und Ameisensäure (wohl auch Kohlen-säure). Die genetischen Beziehungen der einzelnen Oxydationsphasen ergeben sich ohne weiteres aus früheren Arbeiten über die Oxydation von Aminen und Oximen; der Verlauf der Äthylaminoxidation darf beispielsweise durch die Formelreihe wiedergegeben werden:



Die eingeklammerten Körper, Äthylhydroxylamin und Äthylidennitron-säure, sind als Zwischenprodukte nicht direkt nachweisbar; daß sie als solche auftreten, unterliegt keinem Zweifel. Verf. bespricht die einzelnen Substanzen näher. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4293, 4299.) β

Formalderivate der Oxy-säuren.

Von L. de Bruyn und A. van Ekenstein.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über Formalderivate der Oxy-säuren²⁾ wurde beobachtet, daß man eine viel bessere Ausbeute erhält, wenn beim Erhitzen der Säure mit Trioxymethylen das Chloroform durch Benzol ersetzt wird. Es ergab sich ferner, daß die Formalderivate bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter Bildung von Hydraziden und Formaldehydhydrat zersetzt werden. Das Formalderivat der Weinsäure $C_6H_8O_6$ zerfällt hierbei in folgender Weise:

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 362.

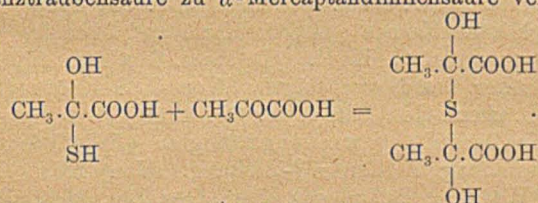
$C_6H_6O_6 + 4C_6H_5N_2H_3 = (C_6H_5NH.NH.CO.CHOH)_2 + 2C_6H_5NH.NCH_3 + 2H_2O$.
Bei der Darstellung des Biformalderivate der Weinsäure empfiehlt sich das Verfahren von Sternberg, welcher Trioxymethylen bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure auf die organischen Säuren einwirken läßt. Die Verf. haben auch krystallisierte Monoformalverbindungen der vier Weinsäuren erhalten, welche Derivate sich gleichzeitig mit den Diformalverbindungen bilden, und die in der Weise isoliert werden können, daß man dem Reaktionsprodukte die Diformalderivate durch Ausschütteln mit Benzol entzieht, die zurückbleibende saure Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisiert und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Monoformalderivate besitzen die Strukturformel:
Um in diesen Weinsäurederivaten die Formal- $HOOC.CH-CH.COOH$ Gruppe zu bestimmen, empfehlen die Verf. an Stelle des Phloroglucins Resorcin in salzsaurer Lösung, wobei beim Eindampfen unlösliches Formalresorcin, welches gewogen werden kann, und Weinsäure entstehen. Äpfelsäure liefert zwei Monoformalverbindungen, einen sauren und einen neutralen Körper, welche mittels Chloroforms voneinander getrennt werden können. Das neutrale Derivat zeigt ein spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -3^\circ$ und liefert mit Phenylhydrazin ein bei 220° schmelzendes Dihydrazid. Von der Zuckersäure wurde außer dem schon beschriebenen Triformalderivat beim Schmelzen des Lactons mit Trioxymethylen und Eintragen des Reaktionsproduktes in Schwefelsäure eine krystallisierte Diformalverbindung, welche bei 103° schmilzt, erhalten. Die Monoformalderivate der Phenylglykolsäure, der Trichlormilchsäure, sowie der drei Oxybuttersäuren stellt man durch 2-stünd. Erhitzen der Säuren mit Trioxymethylen und Benzol auf 150° im zugeschmolzenen Rohre dar. Das Monoformalderivat der Trichlormilchsäure ist krystallisiert und schmilzt bei 32° , während die übrigen Körper bei mittlerer Temperatur flüssig sind. Das Monoformalderivat der α -Oxyisobuttersäure besitzt einen dem Menthol ähnlichen Geruch. Abweichend von den früheren Resultaten haben die Verf. nach dem Verfahren von Sternberg ein Diformalderivat der Schleimsäure, welches krystallisiert ist und bei 160° schmilzt, erhalten. Wird dieser Körper mit verdünnter Lauge verseift, so entsteht außer Schleimsäure das gut krystallisierte, bei 175° schmelzende Monoformalderivat der Scheimsäure. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 310.) *st*

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure.

Von A. de Jong.

Läßt man trocknen Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure einwirken, so erstarrt die Flüssigkeit fast vollständig unter Abscheidung kleiner Nadeln. Der auf diese Weise erhaltene farblose Körper ist die α -Mercaptandimilchsäure $C_6H_{10}O_6S$, welche bei 94° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff schmilzt. In Wasser und in Alkohol ist die Säure leicht löslich, jedoch zerfällt sie hierbei in ihre Komponenten. Die Reaktion, welche sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure vollzieht, erklärt Verf. in der Weise, daß zunächst

ein Körper $CH_3.C(OH)(SH).COOH$ gebildet wird, welcher sich mit einer zweiten Molekel Brenztraubensäure zu α -Mercaptandimilchsäure vereinigt:



(Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 295.) *st*

Über einige Fälle von Sauerstoffwanderung in der Molekel.

II. Einwirkung

von Ammoniak auf alkylierte Monobrombernsteinsäuren.

Von O. Lutz.

Vor kurzem hat Verf. gezeigt, daß die monohalogen-substituierten Bernsteinsäuren bei der Einwirkung von Ammoniak unter Wanderung eines Carboxylsauerstoffs Malaminsäuren³⁾ und nicht Asparaginsäuren liefern. Aus den Monobrommalonsäuren erhält man in normaler Reaktion Aminomalonsäuren.⁴⁾ Die alkylierten Monobrombernsteinsäuren zeigen gegen Ammoniak ein verschiedenes Verhalten. Die einen geben unter Sauerstoffwanderung alkylierte Malaminsäuren, die anderen der Hauptmenge nach Aminosäuren. Als typische Fälle wurden zunächst folgende vier Säuren einem näheren Studium unterzogen: 1. die Citra-brombrenzweinsäure, $HOOC.C(Br)(CH_3).CH_2.COOH$, in der die Alkylgruppe und das Halogen an einem Kohlenstoffatom sitzen, 2. und 3. die stereoisomeren 2-Bromäthylbernsteinsäuren (α -Brom- α' -äthylbernsteinsäuren), $HOOC.CHBr.CH(C_2H_5).COOH$, mit Alkyl und Halogen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen der Hauptkette, 4. die Itabrombrenz-

weinsäure, $HOOC.CH(CH_2Br).CH_2.COOH$, mit dem Brom in der Seitenkette. Nur die niedrig schmelzende 2-Bromäthylbernsteinsäure gibt, in Abweichung von dem Verhalten der einfachen Monohalogenbernsteinsäuren, eine Aminoäthylbernsteinsäure, aus den übrigen resultieren die entsprechenden Malaminsäuren. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4369.) β

Über die Darstellung der Terakonsäure.

Von N. Petkow.

Die Terakonsäure wird bekanntlich nach der Methode von Stobbe durch Kondensation von Bernsteinsäureester und reinem (methylalkoholfreiem) Aceton mittels alkoholfreier Natriummethylates gewonnen. Der Bernsteinsäureester muß frisch destilliert werden, das alkoholfreie Natriummethylat ist mit besonderer Aufmerksamkeit herzustellen (Trocknen im Vakuum unter Steigerung der Temperatur bis etwa 200° , dann Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom). Von diesem Methylat werden 2 Mol.-Gew. mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester und 2 Mol.-Gew. Aceton in einen mit Chlorcalciumröhre versehenen Kolben gebracht, indem man das Gemisch von Ester und Aceton durch einen ebenfalls ein Chlorcalciumrohr tragenden Tropftrichter auf das mit Äther übergossene Methylat tropfen läßt, wobei der Kolben auf -15° bis -17° gehalten wird. Nach dem Eintragen, während dessen zeitweilig kräftig geschüttelt werden muß, läßt man noch einige Stunden in der Kältemischung und dann 5–6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Behufs Gewinnung reiner Terakonsäure aus dem Reaktionsprodukt wird der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und in einen Zylinder geschüttelt. Von den sich bildenden zwei Schichten wird die obere, aus Äther, etwas Aceton und unverändertem Ester bestehend, abgehoben und die untere wiederholt, teilweise unter Zusatz von Schwefelsäure, mit Äther extrahiert. Die Extrakte werden mit kochendem Wasser versetzt, mit Barythydrat neutralisiert usw.; die Terakonsäure wird dann als Barymsalz gewonnen. Ausbeute 54 Proz. des angewandten Natriummethylates. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4322.) β

Einfluß der Methylgruppe auf die Substitution im Benzolkern.

Von J. Blanksma.

Da bei früheren Versuchen über die Nitrierung und Bromierung von Benzolderivaten bezüglich der CH_3 -Gruppe ein den OH , NH_2 - und $NHCH_3$ -Gruppen analoger Einfluß wahrgenommen wurde, so hat Verf. neue Versuche ausgeführt und folgendes beobachtet: Der Methyläther des *sym*-Xylenols wird durch Brom leicht in das Tribromderivat übergeführt, eine Reaktion, welche durch den Einfluß der CH_3 -Gruppen bedingt sein muß, da das *sym*-Dinitroanisol kein Bromderivat liefert. Mit Salpetersäure liefert der Methyläther des *sym*-Xylenols ein Ammoniak gegenüber sehr widerstandsfähiges Trinitroderivat, während der Methyläther der Pikrinsäure unter Einwirkung von Ammoniak glatt Trinitranilin gibt. Mit Methylamin setzt sich der Methyläther des Trinitroxyleneols in Methylamidotrinitroxylol um. Hiernach erleichtern zwei in der meta-Stellung stehende CH_3 -Gruppen den Eintritt von NO_2 bzw. von Brom. Ebenso erhält man aus dem Methyläther des *m*-Kresols mit Salpetersäure einen Methyläther des Trinitro-*m*-kresols, welchen Ammoniak in das Trinitro-*m*-toluidin umwandelt. Methyl- und Dimethylanilin liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure bekanntlich Trinitrophenylmethylnitramin, wobei die NO_2 -Gruppen die ortho-Stellung und in bezug auf die NCH_3NO_2 -Gruppe die para-Stellung einnehmen. Sind diese Stellungen durch CH_3 -Gruppen besetzt, so gehen die NO_2 -Gruppen unter dem Einfluß von CH_3 in die meta-Stellung. Auf Grund der großen Analogie der CH_3 -Gruppe mit OH und NH_2 vermutet Verf., daß auch $COOH$ - und SO_2OH -Gruppen, wenn dieselben in der para-Stellung stehen, durch Brom und NO_2 substituiert werden können. So liefert Mesitylsulfosäure unter Einwirkung von Salpetersäure Trinitromesitylen. Wahrscheinlich werden auch Mesitylenmono-, -di- und -tricarbonsäure durch Salpetersäure bzw. Brom unter Kohlensäureentwicklung in Trinitro- bzw. Tribrommesitylen übergeführt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 327.) *st*

Die Wirkung

absoluter Salpetersäure auf aromatische disubstituierte Amide.

Von P. Montagne.

Schon in einer früheren Arbeit über die Einwirkung von Salpetersäure auf Amide der Chlornitrobenzoesäure hat Verf. mitgeteilt, daß Derivate, welche in bezug auf die Amidgruppe ein Atom oder einen Atomkomplex in der ortho-Stellung haben, durch absolute Salpetersäure viel schwerer angegriffen werden als Amide, bei denen die ortho-Stellungen frei sind. Aus den neuen Untersuchungen des Verf., welcher auf die einfachen und alkylierten Amide der Trinitrobenzoesäure-2,4,6 und der Trichlornitrobenzoesäure-2,4,6,3 absolute Salpetersäure einwirken ließ, ergab sich folgendes: Die einfachen Amide der beiden Säuren werden durch Salpetersäure unter Bildung von freier Säure zersetzt. Die Monomethylamide der genannten Säuren zersetzen sich unter Einwirkung der Salpetersäure nicht, sondern liefern Methylnitramide, welche nicht weiter angegriffen werden, während die Dimethylamide mit Salpetersäure selbst nach tagelanger Einwirkung so gut wie nicht reagieren.

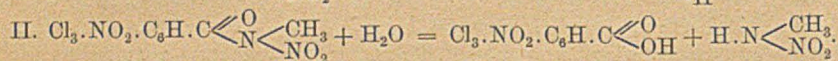
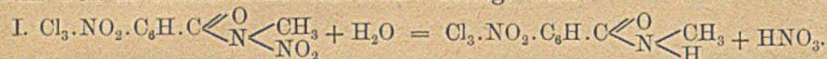
³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 225.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 233.

Der Einfluß der beiden in der ortho-Stellung befindlichen Gruppen macht sich noch in anderer Weise geltend, denn die Methylnitramide der Trinitrobenzoesäure, sowie der Trichlornitrobenzoesäure werden durch trockenes Ammoniak nicht zersetzt. Auffallend ist das verschiedene Verhalten der genannten Methylnitramide gegen Schwefelsäure. So liefert das Methylnitramid der Trinitrobenzoesäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure das Monomethylamid der Trinitrobenzoesäure und Salpetersäure:

$$(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} = (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} + \text{HNO}_3,$$

während das Methylnitramid der Trichlornitrobenzoesäure durch Schwefelsäure zum Teil in das Monomethylamid der Trichlornitrobenzoesäure, zum Teil in Trichlornitrobenzoesäure zerlegt wird:



Daß die Trichlornitrobenzoesäure nach Gleichung II und nicht etwa durch Zersetzung des zuerst gebildeten Methylamids entsteht, geht daraus hervor, daß das Monomethylamid der Trichlornitrobenzoesäure selbst bei 2-stünd. Kochen mit Schwefelsäure unverändert bleibt. Nach v. Meyer erweist sich das Chlorid der Trinitrobenzoesäure gegen Wasser und Alkohol widerstandsfähig; ebensowenig wird durch diese Reagentien das Chlorid der Trichlornitrobenzoesäure zersetzt. Während in diesem Falle die Wirkung des Wassers und des Alkohols durch zwei in der ortho-Stellung befindliche Gruppen aufgehoben wird, üben diese Gruppen keinen Einfluß auf die Wirkung von Ammoniak aus, denn die beiden Säurechloride reagieren mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1902. 21, 376.) *st*

Über Brenzkatechin aus Steinkohlen.

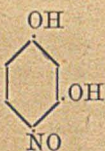
Von E. Börnstein.

Im Verlaufe von Versuchen über die Zersetzung der Steinkohlen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur erhielt Verf. eine Reihe von Teerwässern, in denen er die Anwesenheit von Brenzkatechin nachweisen konnte. Nachdem dieses schon früher als Bestandteil oder Derivat pflanzlicher Stoffe, sowohl frischer, als auch fossiler, beobachtet worden ist, geht man wohl nicht fehl, wenn man es überhaupt als ein charakteristisches Merkmal pflanzlicher Produkte anspricht, dessen Vorhandensein auch in fossilen Resten zum Nachweise der vegetabilischen Abstammung dieser dienen kann. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4324.) *β*

Über die Konstitution des Mononitrosoresorcins.

Von Ferd. Henrich.

In dem von A. Fèvre⁵⁾ zuerst dargestellten Mononitrosoresorcin muß, wie Verf. in vorliegender Arbeit nachweist, die Amidogruppe sich in para-Stellung zu einer Hydroxylgruppe befinden, zur anderen in ortho-Stellung. Dem Nitrosoresorcin von Fèvre kommt also die Konstitution oder eine tautomere Formel zu. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4191.) *β*



Über die Oxydation von o-Phenylendiamin.

Von F. Ullmann und F. Mauthner.

Bei der Oxydation von o-Phenylendiamin mit Ferrichlorid entsteht eine Base, die nach O. Fischer und Hepp Diaminophenazin ist. Daneben bildet sich aber, wie die Verf. jetzt festgestellt haben, eine andere, sauerstoffhaltige Base, das 2,3-Aminooxyphenazin. Die Menge der letzteren ist abhängig von der Säuremenge, die bei der Oxydation vorhanden ist. Je mehr Salzsäure verwendet wurde, um so mehr Aminooxyphenazin entstand auch bei der Oxydation des o-Phenylendiamins mit Ferrichlorid, und je neutraler die Lösung blieb, um so höher war auch die Ausbeute an Diaminophenazin. Durch diese Beobachtungen finden auch die verschiedenen, sich zum Teile widersprechenden Literaturangaben eine Erklärung. Das Aminooxyderivat wurde charakterisiert als 2,3-Aminooxyphenazin, indem es einerseits in das bekannte 2,3-Dioxyphenazin verwandelt und andererseits durch Behandeln mit o-Phenylendiamin und Benzoesäure in das gewöhnliche Homofluorindin übergeführt wurde. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4302.) *β*

Über Sulfosäuren des 2,4-Dinitrostilbens.

Von Richard Escales.

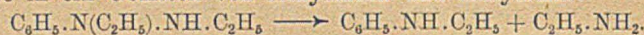
Bei der Sulfonierung des 2,4-Dinitrostilbens⁶⁾ hat Verf. zwei Sulfosäuren erhalten. Die Dinitrostilbenmonosulfosäure entsteht durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf das Dinitrostilben. Sie wurde erhalten als sirupöser, dann zu einer braunen Krystallmasse erstarrender Körper, welcher beim Verreiben ein grünlich braunes Pulver gibt. Die Säure, die in der Wärme in Wasser vollständig löslich ist, fängt bei 70° an zu schmelzen und bei 112° sich zu zersetzen; die Zersetzung ist jedoch erst bei 120° vollendet. — Behandelt man 2,4-Dinitrostilben mit rauchender Schwefelsäure, so erhält man eine Dinitrostilbendisulfosäure, welche in Wasser leicht löslich ist und auch leicht

lösliche Salze bildet. Die freie Säure wurde als Sirup erhalten, der allmählich erstarrt und pulverisiert ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver gab, das bei etwa 125° schmolz; bei anderen Darstellungen fand Verf. einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 83—85°. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4146.) *β*


Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Diazobenzolchlorid.

Von Eug. Bamberger und Mich. Tichvinsky.

Diazobenzolchlorid läßt sich mittels Zinkäthyls in verschiedene, den Atomkomplex (C₆H₅·N·C₂H₅) enthaltende Substanzen überführen. Unter diesen befindet sich in weitaus vorherrschender Menge eine flüssige Base von der Formel C₁₀H₁₆N₂, welche das bisher unbekanntes α,β-Diäthylphenylhydrazin, C₆H₅·N(C₂H₅)·NH·C₂H₅, darstellt. Salpetrige Säure erzeugt daraus ein öliges Nitrosamin. Natrium und Alkohol zerlegen die Base in ein Gemisch von Äthylanilin und Äthylamin:



Als Begleiter des Diäthylphenylhydrazins treten — in verhältnismäßig geringer Menge — das schon lange bekannte α-Monoäthylphenylhydrazin, C₆H₅·N(C₂H₅)·NH₂, und zugleich eine leicht krystallisierende Base von der Formel C₆H₅N₂ auf, die nichts anderes als symmetrisches Diäthylbenzidin:

ist. Die Verf. besprechen eingehend den C₂H₅·HN  NH·C₂H₅ Verlauf der Reaktion zwischen Zinkäthyl und Diazobenzolchlorid, die mit der Bildung des Äthyl Diazoniums einsetzt, welches dann weitere Veränderungen erleidet. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4179.) *β*

Über Yohimbin.

Von E. Wingheimer.

Aus den neueren Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß das Yohimbin der Methylester der Yohimboasäure ist; es läßt sich durch die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge verseifen. Die freie Yohimboasäure schmilzt unter Zersetzung bei 259—260° und ist gegen Licht und Luft viel beständiger als Yohimbin. Esterifiziert man die Yohimboasäure, indem man den Methylalkohol durch höhere Alkohole ersetzt, so gelangt man zu den Homologen des Yohimbins. Der Äthylester der Yohimboasäure, das Äthyl-yohimbin, krystallisiert aus Äther in langen, glänzenden, weißen Nadeln. — Das Rhodanid des Äthylesters krystallisiert aus 50-proz. Weingeist in quadratischen Tafeln. — Isoamylyohimbin bildet feine, glänzende Nadeln, die bei 143—145° schmelzen. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 391.) *s*

Über die β,β'-Diaminoadipinsäure. Von Wilh. Traube. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4121.)

Über Glyoxaline. Von A. Pinner. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4131.)
Zur Kenntnis der Polymerisation (I. und II. Mitteilung). Von A. Kronstein. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4150, 4153.)

Über Naphthacridin. Von Richard Möhlau und O. Haase. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4164.)

Über Naphthacridindisulfosäuren. Von Richard Möhlau und O. Haase. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4172.)

Über Derivate des 4-Amidoresorcins. Von Ferd. Henrich und Benno Wagner. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4195.)

Über cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen. (II. Mitteil.) Von K. Auwers und G. Keil. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4207.)

Studien über das Naphthostyryl. Von G. Schröter und Hubert Rößler. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4218.)

Über die Darstellung von ungesättigten aliphatischen Säuren mit einer Doppelbindung in der α,β-Stellung. Von Hans Rupe, Max Ronus und Walther Lotz. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4265.)

Zur Darstellung von o-Aminobenzophenonderivaten. Von F. Ullmann und H. Bleier. Hierüber ist bereits kurz in der „Chemiker-Zeitung“⁷⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4273.)

Zum Abbau des Brasilins. Von St. v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4285.)

Zur Kenntnis der Dinitroäthandinitronsäure (symm.-Tetranitroäthan). Von R. Scholl und A. Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4288.)

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester. Von C. Bülow. Auch hierüber ist schon kurz Mitteilung erfolgt⁸⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4311.)

Über die drei isomeren Benzalanilacetessigester. Antwort an Herrn P. Rabe. Von Robert Schiff. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4325.)

Über die Benennung der Estersäuren unsymmetrischer zweibasischer Säuren. Von Rud. Wegscheider. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4329.)

Zur Kenntnis des Isatins. (10. Mitteilung.) Von A. Korczyński und L. Marchlewski. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4331.)

Zur Kenntnis der p- und o-Nitrobenzolsulfosäure. Von Th. Wohlfahrt. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 551.)

Über einige Benzidine. Von K. Elbs und Th. Wohlfahrt. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 558.)

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. 1883. 2. Sér. 39, 585.

⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 2843; Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 315.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 1157.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 1179.

Über Wessels Dicarbobase. Von C. Schall. (Nachtrag.) (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 576.)

Über neue Derivate der Dichlorphthalsäure. Von E. C. Severin. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 60.)

Über substituierte Glykokollester des Menthols und Borneols. Von A. Einhorn und St. Jahn. (Arch. Pharm. 1902. 240, 644.)

Über Darstellung, Eigenschaften und Entschwefelung des Äthylthioharnstoffes. Von H. Klut. (Arch. Pharm. 1902. 240, 675.)

Über Kondensationsprodukte des Saligenins mit aromatischen Basen. Von C. Paal. (Arch. Pharm. 1902. 240, 679.)

4. Analytische Chemie.

Zur Härtebestimmung des Wassers.

Von W. Peters.

Für die Härtebestimmung in solchen Wässern, die neben Calciumsalzen größere Mengen von Magnesiumsalzen enthalten — z. B. Flußwässer, deren die Abwässer von Chlorkaliumfabriken zugeführt werden —, empfiehlt Verf. folgendes Verfahren als sehr befriedigend. 100 ccm Wasser werden nach Zusatz einiger Tropfen Alizarinlösung als Indikator in der Kochhitze mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe in gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht wiederkehrt. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure mit 2,8 erhält man die temporäre Härte des Wassers in deutschen Härtegraden, da 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure 2,8 mg CaO entspricht. Darauf wird das neutralisierte Wasser mit einem Überschuß einer Lösung aus gleichen Teilen $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und $\frac{n}{10}$ -Natriumcarbonatlösung versetzt, einige Minuten gekocht, abgekühlt und nach dem Abkühlen auf 15° auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm des Filtrates wird das überschüssige Alkali durch Titrierung mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurückgemessen. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, bezogen auf 200 ccm des Filtrates, mit 2,8 erhält man die Gesamthärte des Wassers in deutschen Härtegraden. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 25.)

Trennung von Quarz und amorpher Kieselsäure.

Von B. Sjollema.

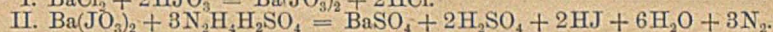
Bisher ist zur Trennung von Quarz und amorpher Kieselsäure Kochen mit Natronlauge oder Kochen mit SodaLösung empfohlen worden. Beide Lösungsmittel sind jedoch nicht einwandfrei; Natronlauge löst nicht nur amorphe Kieselsäure, sondern auch ein wenig Quarz, SodaLösung löst die amorphe Kieselsäure nur sehr langsam, und ein vollständiges Lösen ist nur schwierig zu erreichen. Verf. hat gefunden, daß Diäthylamin und Methylamin sich sehr gut zur quantitativen Trennung der amorphen Kieselsäure von Quarz verwenden lassen; Diäthylamin ist am empfehlenswerteren. Eine Diäthylaminlösung von 33 Proz. löst nach etwa 8-stünd. Kochen 0,6 g amorphe Kieselsäure bis auf 0,0002 g; auch eine Lösung von 16½ Proz. Diäthylamin löst amorphe Kieselsäure. Aus diesen Versuchen geht ferner hervor, daß die Untersuchungen von v. Piedzicki, soweit sie sich auf die Bestimmung der freien Kieselsäure in verschiedenen Böden beziehen, keinen Wert haben können. Bei seinen Versuchen kochte jener die Böden 1½ Std. mit 10-proz. Natronlauge. Es müßten sich dabei außer Quarz auch die durch Salzsäure zersetzbaren Silicate vollständig oder teilweise gelöst haben. Deshalb hält Verf. seine auf Grund dieser Bestimmungen gemachten Schlußfolgerungen nicht für richtig. (Journ. Landw. 1902. 50, 371.)

Eine neue gewichtsanalytische und gasometrische Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia nach der Molybdänmethode.

Von E. Riegler.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von phosphormolybdän-saurem Ammonium mit Chlorbaryum, so wird die Phosphorsäure quantitativ als phosphormolybdän-saures Baryum ausgefällt, welchem die Formel $Ba_{27}(MoO_4)_{24}P_2O_8 + 24H_2O$ zukommt. Bei der Ausführung der Bestimmung wird die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Phosphates, welche höchstens 0,05 g Phosphorsäure (P_2O_5) enthalten darf, zum Kochen erhitzt und mit 50 ccm einer 25-proz. Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nachdem die Mischung etwa 2 Min. ruhig gestanden hat, schüttelt man sie 2 Minuten kräftig, filtriert den Niederschlag nach 2-stündigem Stehen ab und wäscht ihn mit einer 20-proz. Ammoniumnitratlösung aus; alsdann wird das phosphormolybdän-saure Ammonium in einen 100 ccm-Erlenmeyerkolben gespritzt, während man den Rest des an dem Filter festhaftenden Niederschlages in einigen ccm Ammoniak löst und die Lösung zu der Hauptmenge des phosphormolybdän-sauren Ammoniums gibt. Die etwa 60—70 ccm betragende Flüssigkeit wird mit 20—25 ccm, d. h. mit einem Überschuß einer 10-proz. Chlorbaryumlösung versetzt, die Flüssigkeit durch gelindes Umschütteln gemischt und das phosphormolybdän-saure Baryum nach dem Absetzen filtriert, ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Durch Multiplikation des gewogenen Baryumphosphormolybdates mit 0,0175 erfährt man die entsprechende Menge Phosphorsäure (P_2O_5). Dieses Verfahren bietet im Vergleich zur Bestimmung der

Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat den Vorteil, daß viel kleinere Mengen Phosphorsäure genau bestimmt werden können. — Bei der gasometrischen Bestimmung der Phosphorsäure fällt man die letztere mit einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt und ermittelt den Baryumüberschuß, indem man das Chlorbaryum unter Einwirkung von Jodsäure in das Jodat überführt und dieses mittels Hydrazinsulfates zersetzt, wobei der frei werdende Stickstoff gemessen wird:

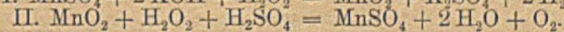
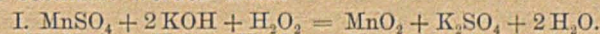


Die Ausführung der gasometrischen Phosphorsäurebestimmung geschieht, wie folgt: Das in oben beschriebener Weise aus der Phosphatlösung, welche jedoch höchstens 0,025 g Phosphorsäure (P_2O_5) enthalten soll, abgeschiedene phosphormolybdän-saure Ammonium wird in ein Kölbchen gespritzt und der am Filter anhaftende Rest in etwa 5 ccm Ammoniak gelöst. Die etwa 40 ccm betragende Lösung des Ammoniumphosphormolybdates versetzt man so oft mit je 5 ccm einer Chlorbaryumlösung, welche 46,4585 g $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1 l enthält, bis letzteres im Überschuß ist, d. h. einige Tropfen der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit müssen mit einigen Tropfen einer 10-proz. Kaliumchromatatlösung nicht nur eine Trübung, sondern einen Niederschlag geben. Alsdann wird das phosphormolybdän-saure Baryum abfiltriert und mit etwa 30 ccm Wasser gewaschen, wobei man das Filtrat in einem Kölbchen auffängt, das etwa 10 ccm einer 5-proz. Jodsäurelösung enthält. Nach ¼-stünd. Stehen filtriert man das Baryumjodat ab und wäscht es so lange, bis das Filtrat 150 ccm beträgt. Das jodsäure Baryum wird jetzt samt Filter in das innere Gefäßchen eines Entwicklungsgefäßes von der Form des Wagner-Knopschen gegeben, während die äußere Abteilung mit 40 ccm einer 2-proz. Hydrazinsulfatlösung beschickt wird. Das Entwicklungsgefäß, welches mit einem 100 ccm fassenden Meßrohre in Verbindung steht, kühlt man in bekannter Weise, stellt hierauf das Flüssigkeitsniveau in dem Gasmeßrohre und dem mit demselben verbundenen Glasballon ein, schüttelt das Entwicklungsgefäß kräftig und wiederholt dies so oft, bis der durch das freie Jod gelb erscheinende Inhalt farblos geworden ist. Nach entsprechender Kühlung und Einstellung des Wasserniveaus wird das Stickstoffvolumen abgelesen und reduziert. Da 1 ccm der Chlorbaryumlösung 1 mg Phosphorsäure (P_2O_5) und 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck 0,08 mg P_2O_5 entspricht, so ergibt sich die Phosphorsäure in mg aus der Gleichung $P_2O_5 = N - (V_0 \times 0,08 + 0,4)$, in welcher N die angewendeten ccm Chlorbaryumlösung, V_0 das reduzierte Stickstoffvolumen und 0,4 eine Korrektur für das nicht ganz unlösliche Baryumjodat bedeuten. Selbstverständlich können die gewichtsanalytische und die gasometrische Phosphorsäurebestimmung miteinander kombiniert werden, wobei gleichzeitig die eine Methode durch die andere kontrolliert wird. — Wie die Phosphorsäure, so kann man auch die Magnesia nach obigem Verfahren bestimmen, indem die salpetersaure Lösung des Magnesiumammoniumphosphates zunächst mit molybdän-saurem Ammonium versetzt und hierauf in beschriebener Weise weiter behandelt wird. Die Magnesia erfährt man durch Multiplikation des gewogenen phosphormolybdän-sauren Baryums mit 0,0099. Die gasometrische Bestimmung der Magnesia erfolgt ebenfalls analog derjenigen der Phosphorsäure, nur verwendet man eine Chlorbaryumlösung, welche 81,7284 g $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1 l enthält. 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg Magnesiumoxyd; 1 ccm Stickstoff = 0,0445 mg MgO. Die Korrektur beträgt hier 0,23 mg. Man hat also die Gleichung $MgO = N - (V \times 0,0445 + 0,23)$. Bei der gewichtsanalytischen Magnesiabestimmung sollen höchstens 0,025 bis 0,03 g, bei der gasometrischen höchstens 0,02 g MgO in der Lösung enthalten sein. (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 675.)

Verwendung des Wasserstoffsperoxydes in der Maßanalyse.

Von Schloßberg.

Mangansulfat setzt sich mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung bekanntlich in Mangansperoxyd um, welches mit Wasserstoffsperoxyd in schwefelsaurer Lösung bzw. Kaliumpermanganat maßanalytisch bestimmt werden kann:



Bei der Bestimmung scheidet man zunächst mit Wasserstoffsperoxyd von bekanntem Gehalt in alkalischer Lösung das Mangan als Superoxyd ab, setzt hierauf verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, löst das Mangansperoxyd durch weiteren Zusatz von Wasserstoffsperoxyd und titriert den Überschuß des letzteren mit Kaliumpermanganat zurück. Nach obigen Gleichungen ist die Hälfte des verbrauchten Wasserstoffsperoxydes dem Mangangehalte äquivalent. Auch für die Bestimmung von Manganchlorür läßt sich die Titration mit Wasserstoffsperoxyd benutzen; enthält die zu prüfende Lösung dagegen große Mengen Chloride, so müssen diese erst durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. Bei Gegenwart von Eisenchlorid liefert obiges Verfahren der Manganbestimmung kaum ganz einwandfreie Resultate, auch selbst nicht in dem Falle, daß das Eisen vorher als basisches Acetat gefällt wurde. — Außer Mangansperoxyd kann auch Bleisperoxyd mit Wasserstoffsperoxyd bestimmt werden. In diesem Falle muß man

jedoch das Bleisuperoxyd mit einer salpetersauren Wasserstoffsperoxyd-lösung behandeln und darf Schwefelsäure erst hinzufügen, nachdem das Bleisuperoxyd gelöst ist. Bei der Bestimmung des Bleies in Bleisalzen wird deren Lösung mit Kalilauge und Bromwasser $\frac{1}{2}$ Std. bis zum Kochen erhitzt, um das Blei als Superoxyd zu fällen. Nach dem Absetzen filtriert man das Bleisuperoxyd ab und behandelt es nach dem Auswaschen in besprochener Weise. Aus kupferhaltigen Bleisalzlösungen wird das Blei ebenfalls als Superoxyd abgeschieden; das gleichzeitig mitgefällte Kupferoxyd führt man mit Salpetersäure in Lösung über. Liegt ein Gemisch von mehreren Schwermetallen vor, so kann das Blei als Sulfat aus der Lösung abgeschieden und dieses in Salzsäure gelöst werden. Die salzsaure Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Brom und Alkali oxydiert und das gebildete Bleisuperoxyd in bekannter Weise behandelt. (*Ztschr. anal. Chem.* 1902. 41, 735.) *st*

Die Bestimmung von Mangan in Eisen und Stahl.

Von John V. R. Stehman.

Verf. empfiehlt folgende von ihm erprobte Methode: Man wägt in ein 6-zölliges Reagensrohr 0,2 g der Probe ab, fügt 10 ccm Salpetersäure (1,20 spez. Gew.) zu, erhitzt im heißen Wasserbade zum Kochen bis zur Lösung und treibt die salpetrigsauren Dämpfe aus. Man filtriert ab, wäscht das Filter zweimal mit heißem Wasser aus, welches etwas Salpetersäure enthält, und gießt durch das Filter 15 ccm einer Silbernitratlösung (1,33 g in 1 l) hinzu. Nun gibt man 1 g Ammoniumpersulfat zu und bringt die Lösung auf freier Flamme zum Sieden. Das Erhitzen wird etwa eine Minute lang fortgesetzt, nachdem die Oxydation beginnt. Das Reagensrohr mit seinem Inhalte wird rasch unter der Wasserleitung abgekühlt und in ein Becherglas ausgegossen. Das Reagensrohr wäscht man mit 30 oder 40 ccm Wasser aus, worauf 5 ccm einer gesättigten Natriumchloridlösung zur Lösung im Becherglas gegeben werden, wobei Silberchlorid sofort niederschlägt. Die Titration beginnt man sogleich mit titrierter Natriumarsenitlösung. Diese wird gegen titrierte Permanganatlösung eingestellt, oder sie kann durch Eisen eingestellt werden, in welchem das Mangan genau bestimmt worden ist. Nach dieser Methode kann eine Bestimmung bei Roheisen in 25 Min. ausgeführt werden; bei Stählen, bei denen Filtration notwendig ist und die Probe direkt in einem großen Reagensrohre gelöst werden kann, ist die angegebene Methode rascher ausführbar als die Farbstoffmethode, bei welcher Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel benutzt wird. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1902. 24, 1204.) *r*

Eine neue Methode

zur Bestimmung des Selen in organischer Verbindung.

Von H. Frerichs.

Die Methode, welche auf der Oxydation des Selen zu seleniger Säure, deren Überführung in ihr Silbersalz und der Unlöslichkeit des letzteren in Alkohol beruht, wird folgendermaßen ausgeführt: Etwa 0,2 bis 0,3 g werden nach Carius mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 unter Zusatz von etwa 0,5 g Silbernitrat zerstört. Dann wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser verrieben, mit Alkohol auf das Filter gebracht und so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis im Filtrate Silber nicht mehr nachweisbar ist. Dann wird das Filter mit dem Rückstande in einem Becherglas mit etwa 20 ccm Salpetersäure und 80 ccm Wasser so lange (etwa 5 Minuten) gekocht, bis der Rückstand völlig in Lösung gegangen ist. Nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Eisenammoniumalaunlösung wird dann mit $\frac{1}{10}$ -Rhodankaliumlösung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodankalium entspricht 0,00395 g Selen. Die Resultate sind sehr genau. (*Arch. Pharm.* 1902. 240, 656.) *s*

Die quantitative Bestimmung der Gerbsäure durch Ferrisalze.

Von Ruoss.

Nach den Untersuchungen des Verf. kann man nach dem Loewenthal-v. Schröderschen Verfahren, bei welchem die Gerbstofflösung vor und nach der Behandlung mit Hautpulver mit Kaliumpermanganat titriert wird, viel zu hohe Zahlen finden, da das Hautpulver sauren Farbstofflösungen große Mengen Farbstoff entzieht. Auch die von Schluttig und Neumann vorgeschlagene kolorimetrische Methode, nach welcher man die mit Eisensalz versetzte Gerbsäurelösung in Streifen über Papier herabfließen läßt, muß zu hohe Resultate geben, da der dunkelste Farbton erst bei einem Überschuß an Eisen eintritt. Die Gerbstoffbestimmung nach Neßler, welcher den Gerbstoff aus dem Volumen des abgeschiedenen gerbsauren Eisens berechnet, hält Verf. ebenfalls nicht für zuverlässig, denn die durch Ferriacetat in Gerbsäurelösungen hervorgerufenen Niederschläge sind keinesfalls proportional der vorhandenen Gerbsäure. Zur Unterscheidung von Gerbsäure und Gallussäure ist folgendes Reagens zu empfehlen: 1. Eine Ferrisalzlösung, welche 20 g Ferrisulfat in 1 l enthält; 2. eine Sodalösung mit 28 g krystallisierter Soda in 1 l; 3. Essigsäure mit einem spez. Gew. von 1,04, welche 5 g Natriumtartrat in 1 l enthält. Vor der Ausführung des Versuches muß die Gerbsäurelösung so weit verdünnt werden, daß sie auf

tropfenweisen Zusatz der Ferrisalzlösung in einem Reagensglase von etwa 2 cm Durchmesser noch eben durchsichtig ist. 10 ccm der entsprechend verdünnten Gerbsäurelösung versetzt man mit 2—5 Tropfen der Ferrisalzlösung, fügt ebensoviel Sodalösung und 4—10 Tropfen der tartrathaltigen Essigsäure hinzu. Nach dem Umschütteln entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher auch beim Erhitzen nicht verschwindet. Gallussäure gibt bei analoger Behandlung keinen Niederschlag. Eine zweite Reaktion auf Gerbsäure wird in der Weise ausgeführt, daß man die wie bei der ersten Reaktion verdünnte Gerbsäure- bzw. Gallussäurelösung mit 1 Tropfen der 2-proz. Ferrisulfatlösung versetzt. Gallussäure gibt hierbei eine Schwärzung, welche sofort in gelb übergeht, während die Schwärzung bei Gegenwart von Gerbsäure bestehen bleibt. Nach eingehenden Versuchen ist es dem Verf. gelungen, die Gerbsäure quantitativ als Eisensalz zu fällen und aus dem Gewichte des beim Glühen des Eisentannates erhaltenen Eisenoxydes zu berechnen. Bei der Bestimmung sind erforderlich: 1. Eine $\frac{1}{2}$ -Sodalösung mit 71,3625 g krystallisierter Soda in 1 l; 2. eine Ferrisulfatlösung, welche nicht unter 50 g Ferrisulfat in 1 l enthält; 3. eine $\frac{1}{2}$ -Essigsäure mit 5 g Natriumtartrat in 1 l. Man muß die Ferrisulfatlösung im Dunkeln aufbewahren und darauf sehen, daß diese Lösung der Sodalösung mindestens äquivalent ist, da andernfalls ein Teil des Natriumtannates auf Zusatz von Ferrisulfatlösung unzersetzt bleibt. Der Gerbsäuregehalt der zu prüfenden Lösung soll nicht mehr als 0,4 Proz. betragen. Gearbeitet wird in nachstehender Weise: 50 ccm der entsprechend verdünnten Gerbsäurelösung versetzt man in einem 250 ccm-Kolben zuerst mit 10 ccm Sodalösung und hierauf mit ebensoviel Ferrisulfatlösung, schüttelt um und gibt sofort 25 ccm der natriumtartrathaltigen Essigsäure hinzu. Nach kräftigem Umschütteln wird der Kolbeninhalt erhitzt, 1 Minute lang in lebhaftem Sieden erhalten und hierauf filtriert. Man wäscht den Niederschlag so lange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat frei von Eisen ist, und glüht nach dem Trocknen. Aus dem Gewichte des erhaltenen Eisenoxydes ergibt sich der Gerbsäuregehalt durch Multiplikation mit $\frac{321,22 \cdot 0,7001}{56} = 4,024$. (*Ztschr. anal. Chem.* 1902. 41, 717.) *st*

Über die quantitative Hippursäurebestimmung beim Menschen.

Von Ferdinand Blumenthal und A. Braunstein.

Die Salkowski-Blumenthalsche Methode verdient, wo Hippursäure nur in geringen Mengen vorliegt, auch nach den neuen Versuchen der Verf. den Vorzug vor der Bunge-Schmiedeberg'schen. Die Angabe von Soetbeer, daß der bei jener gewonnene Rückstand im Gegensatz zu reiner Hippursäure mit Magnesia abspaltbaren Stickstoff enthalte, trifft bei genauer Einhaltung der Vorschrift nicht zu; diese ist von Soetbeer in einem Punkte falsch verstanden worden, woraus sich der Widerspruch erklärt. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* 1902. 3, 385.) *sp*

Quantitative Bestimmung

des Strychnins in Gemischen von Strychnin und Brucin.

Von H. M. Gordin.

Als beste Methode galt bis jetzt die Kellersche, welche aber auch nur etwa 96 Proz. des Strychnins lieferte. Nachstehende Modifikation derselben gibt nach dem Verf. vorzügliche Resultate. Das Alkaloidgemisch (etwa 0,2—0,3 g) wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 15 ccm 3-proz. Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit nach völligem Erkalten mit 3 ccm eines Gemisches gleicher Teile konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und Wasser versetzt. Nach genau 10 Min. gießt man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, macht stark alkalisch und schüttelt das unangegriffene Strychnin (Brucin ist zerstört) 3 mal mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird durch ein kleines doppeltes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert, mit etwas Chloroform nachgespült, mit 2 ccm Amylalkohol versetzt und die Flüssigkeit vollständig abdestilliert. Das Kölbchen wird dann bei 135—140° etwa 2 Std. getrocknet und gewogen; das Mehrgewicht ist Strychnin. (*Arch. Pharm.* 1902. 240, 641.) *s*

Gasanalytische Bestimmungen mit dem V. Meyerschen Dampfdichteapparat. Von J. Mai und M. Silberberg. Ausführliche Mitteilung in Ergänzung einer vorläufigen in der „Chemiker-Zeitung“ 9). (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4229.)

Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe. [II. Mitteilung.] Von R. Clauser und G. Schweitzer. (*D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4280.)

Verwertbarkeit der Reduktionswirkung des Morphins auf Silbernitratlösungen zur quantitativen Bestimmung von Morphinpräparaten. Von G. Heyl. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 36.)

Die Jodometrie von Hypophosphiten und Hypophosphaten. Von E. Rupp und Finck. (*Arch. Pharm.* 1902. 240, 663.)

Über Zuckerbestimmung im Harn. Von Th. Lohnstein. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1903. 41, 3.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln.

Von K. Farnsteiner.

Bei der Untersuchung von Zitronensäften, sowie von amerikanischen Früchten, welche mit schwefliger Säure konserviert waren, fand Verf. bei der direkten Titration immer um 25—50 Proz. niedrigere Resultate als in den Fällen, bei welchen die Bestimmung der schwefligen Säure durch Destillation erfolgte. Die Resultate stimmten jedoch nach beiden Verfahren überein, wenn man die Flüssigkeit vor der Titration mit überschüssigem Alkali behandelte und wieder ansäuerte. Es muß hiernach die schweflige Säure auch in Früchten und im Zitronensaft, analog wie dies schon beim Wein beobachtet wurde, zum Teil an organische Körper gebunden sein. Nach den vorläufigen Untersuchungen des Verf. scheint der Zucker im stande zu sein, schweflige Säure bei längerer Einwirkung zu binden. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1902. 5, 1124.) *st*

Unterscheidung

von ungekochter und gekochter Milch mittels Methylenblaus.

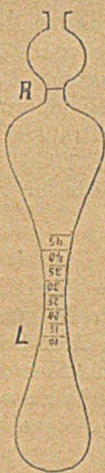
Von F. Schardinger.

Erwärmt man 20 ccm einer ungekochten Milch mit 1 ccm einer Methylenblau-Formalinlösung in einem auf 40—45° erwärmten Wasserbade, so tritt innerhalb 10 Min. Entfärbung der Flüssigkeit ein, während eine mit einer Methylenblaulösung versetzte Milch gefärbt bleibt. Wird gekochte Milch mit den erwähnten Reagentien erwärmt, so tritt in keinem Falle eine Entfärbung ein. Die Methylenblaulösung bereitet man aus 5 ccm gesättigter alkoholischer Methylenblaulösung und 195 ccm Wasser. Die Methylenblau-Formalinlösung besteht aus 5 ccm gesättigter alkoholischer Methylenblaulösung, 5 ccm Formalin und 190 ccm Wasser. Befindet sich eine Milch im Zustande der Säuerung, so wird die Methylenblau-Formalinlösung stets entfärbt, während Methylenblaulösung bisweilen entfärbt wird. Fördernd für die Entfärbung der mit oben erwähnten Reagentien versetzten Milch erwies sich neutrale oder alkalische Reaktion, hemmend außer Erwärmen eine Verdünnung der Milch mit Wasser. Nach den Mitteilungen des Verf. wird die Entfärbung einer mit Methylenblau vermischten Milch nicht durch wasserlösliche Stoffwechselprodukte, sondern durch das lebende Protoplasma verursacht. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1902. 5, 1113.) *st*

Butyrometer zur Bestimmung der Butter in der Milch.

Von Manget und Marion.

Für die Bestimmung der Butter in der Milch schreiben die Verf. folgendes zusammengesetzte Reagens vor: 1. 100 ccm einer 6-fach normalen Ammoniaklösung, welchen reine Milchsäure bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus zugesetzt wird, worauf man mit destilliertem Wasser auf 150 ccm auffüllt; 2. 435 ccm absoluter Ather; 3. 420 ccm absoluter Alkohol; 4. 40 ccm einer Lösung von 1 g Methylviolett 5 B in 1000 ccm absolutem Alkohol. 5. Man mißt nach der Kontraktion das Volumen des vorstehenden Gemisches und gibt auf 1000 ccm 38,9 ccm absoluten Alkohol hinzu. Ausführungsweise: Die Milch wird geschüttelt. Mittels einer langstieligen Pipette oder direkt bis zum unteren Strich *L* mißt man ein Volumen Milch ab und gibt bis zum oberen Strich *R* das Reagens hinzu. Man verschließt das Gefäß und schüttelt kräftig, um alle Klumpen aufzulösen. Das Gefäß taucht man umgekehrt, den Stopfen nach unten, in ein Wasserbad von 37° und läßt es 5 bis 7 Min. darin, bis die Butter vollkommen zusammengelaufen ist. Hierauf nimmt man das Gefäß aus dem Wasserbade heraus und dreht den Kork in der Weise, daß das obere Niveau der Flüssigkeit bei dem Striche *L* oder 10 abschneidet. Man liest die Menge Butter an der Gradeinteilung in kg ab. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 531.)



Erfahrungen über die refraktometrische Prüfung von Butter und über ein neues Spezialthermometer zum Butter-Refraktometer.

Von E. Baier.

Nach den Mitteilungen des Verf., welcher innerhalb 6 Jahre über 10000 unverdächtige Butterproben mit dem Refraktometer, und zwar bei einer Temperatur von 35° C. geprüft hat, sind die Refraktometerzahlen der Winterbutter viel geringeren Schwankungen unterworfen als die der Sommerbutter; denn von der Winterbutter zeigten 57 Proz. eine Refraktometerzahl von 45, 26 Proz. eine solche von 44; bei 18 Proz. der Winterbutter betrug die Refraktometerzahl zwischen 45 und 46,9, während nur 5 Proz. Zahlen über 46,9 zeigten. Im Gegensatz hierzu lagen bei 93 Proz. der untersuchten Sommerbutter die Refraktometerzahlen zwischen 46 und 48 und bei 7 Proz. zwischen 44 und 45. Verf. ist nach diesen Ergebnissen der Ansicht, daß man bei der refraktometrischen Prüfung der Butter zwei Grenzzahlen aufstellen soll, und zwar eine solche von 47,7 bei 35° C. für die Monate Juni bis Oktober und eine wesentlich niedrigere Grenzzahl 45,7 bei 35° für die Monate November

bis Mai. Unter Berücksichtigung dieser Resultate hat Verf. das Wollnysche Spezialthermometer in der Weise abgeändert, daß dieses zwei Skalen, je eine für Winter- und Sommerbutter, mit den Nullpunkten 45,7 bzw. 47,7 besitzt. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1902. 5, 1145.) *st*

Die Jodzahl des Sesamöles.

Von J. Wijs.

Verf. hat eine Anzahl verbürgt reiner Sesamöle untersucht und nachstehende Resultate erhalten: Unter 37 Ölen I. Pressung hatten 25 eine Jodzahl von 106,1—109,6, 10 Öle eine solche von 110,1—112,1 und zwei Öle eine Jodzahl von 114,5—116,8. Bei 12 Sesamölen II. Pressung schwankte die Jodzahl zwischen 105,2 und 110,3, während 12 Öle III. Pressung Jodzahlen zwischen 103,9 und 109,8 aufwiesen. Besonders bei den Sesamölen I. Pressung treten bestimmte Beziehungen zwischen der Jodzahl und dem spezifischen Gewichte auf. So hatten Öle mit einer mittleren Jodzahl von 107,1 ein spez. Gewicht von 0,9161—0,917, Öle mit der Jodzahl 110 ein spez. Gewicht von 0,9181—0,9190 und Sesamöle mit einer mittleren Jodzahl von 114 ein spez. Gewicht von 0,9201—0,9210. Ferner wurde beobachtet, daß, je schlechter die Qualität eines Sesamöles ist, desto höher das spezifische Gewicht bei gleicher Jodzahl ist. Auch bezüglich der so oft beobachteten Verunreinigung von Erdnußölen mit Sesamöl hat Verf. Versuche angestellt und gefunden, daß Erdnußöle, welche man in Apparaten gewinnt, die vorher zur Pressung von Sesamsamen dienten, bei Verwendung von Plattenpressen nach 12-stünd. Pressen noch 4 Proz. Sesamöl und erst nach 48-stünd. Pressen nur noch 0,1 Proz. Sesamöl enthielten, während der Sesamölgehalt des Erdnußöles unter Verwendung von Seihpressen nach 4-stünd. Pressen noch 1,5 Proz. und nach 12-stünd. Pressen 0,1 Proz. betrug. Bei Nachpressungen bedarf es jedoch eines viel größeren Zeitraumes, um ein sesamölfreies Erdnußöl zu erhalten. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1902. 5, 1150.) *st*

Zur Kenntnis

der chemischen Zusammensetzung und Bildung des Gänsefettes.

Von St. Weiser und A. Zaitschek.

Die im Jahre 1900 an der Versuchsstation in Budapest ausgeführten Gänsefütterungsversuche boten den Verf. Gelegenheit zu untersuchen, ob die Qualität des Futters auf die chemische Zusammensetzung des Gänsefettes einen Einfluß ausübt. Die Gänse wurden einmal mit Mais, das andere Mal mit Besenhirse gemästet. Die Fette der auf die verschiedene Art gefütterten Gänse wichen fast gar nicht voneinander ab; die Mästung mit Besenhirse und Mais hat also ein Gänsefett identischer Zusammensetzung produziert, trotzdem das Fett (Ätherextrakt) der beiden Futtermittel voneinander stark abweicht. Dieses Resultat steht im Widerspruche mit den früher erhaltenen Resultaten anderer Autoren, welche charakteristische Fette — Butter, Leinöl, Kokosöl — in größeren Mengen an Tiere verabreichten. Die Verf. erklären sich ihre Resultate dadurch, daß das Futter der Gänse arm an Fett war und von diesem Fette auch nur ein Teil resorbiert wurde; das resorbierte und unverändert abgelagerte Fett ist daher verschwindend klein dem Fett gegenüber, welches sich aus Kohlenhydraten bildete. Aus ihren Versuchen ziehen die Verf. daher den Schluß, daß aus den Kohlenhydraten der beiden Futterarten — Mais und Besenhirse — sich ein Fett gleicher Zusammensetzung bildete, welches durch die kleine Menge des verschieden zusammengesetzten resorbierten Fettes nicht verändert werden konnte. (Pflüg. Arch. Phys. 1902. 93, 128.) *w*

Eine neue Methode zur Beurteilung von Röstkaffee.

Von Lebbin.

Von der Beobachtung ausgehend, daß Kaffee-Destillat im stande ist, aus einer wässrigen Jodsäurelösung Jod in Freiheit zu setzen, hat Verf. folgende Methode zur Bewertung von Röstkaffee ausgearbeitet: 100 g frisch gemahlener Kaffee werden in einem 1 l-Kolben mit 400 ccm Wasser übergossen, auf dem Ölbade unter guter Kühlung 300 ccm Destillat in der Weise gewonnen, daß die Destillation in 1—1½ Std. beendigt ist. Von dem gut durchgeschüttelten Destillate wird die eine Hälfte über Bernsteinsäure rektifiziert. Von diesem pyridinfreien Rektifikat werden je 50 ccm mit 50 ccm 7-proz. Jodsäurelösung gemischt, nach 10 Minuten das frei gemachte Jod durch 3-maliges Ausschütteln mit Chloroform in einen anderen Behälter übergeführt und dort direkt mit $\frac{100}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Der erhaltene Wert, mit 6 multipliziert, gibt den Gesamtwert des Destillates von 100 g Kaffee an und heißt die „Aromazahl“ des Kaffees. Die Aromazahl ist also diejenige Zahl, welche angibt, wieviel ccm $\frac{100}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung gebraucht werden, um die Jodmenge zu binden, die aus Jodsäurelösung durch das Destillat von 100 g Kaffee frei gemacht wird. — Aus zahlreichen Versuchen ergibt sich, daß die Aromazahl guter Kaffeesorten am Rösttage ungefähr 100, bei geringeren Sorten 75—90 beträgt, ganz gleichgültig, ob diese mit einem Überzuge versehen sind oder nicht, und daß diese Zahlen schnell abnehmen. Als mittlere Anfangszahl guter Kaffeesorten hat Verf. genau 99,14 berechnet. (Ztschr. öffentl. Chem. 1902. 8, 455.) *ß*

Über Kornkaffee.

Von Weißmann.

Unter obigem Namen wird in Schlesien vielfach geröstetes Korn als Kaffeeersatz benutzt. In einer Familie wiederholt vorkommende Darmkatarrhe konnten schließlich mit ziemlicher Sicherheit auf den Genuß des Kornkaffees zurückgeführt werden und erscheinen insofern erklärlich, als in diesem beträchtliche Mengen Kornradesamen enthalten waren. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 20.) *sp*

Analysen von Backwerk. Von Balland. (Journ. Pharm. Chim. 1902. 6. Sér. 16, 533.)

Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Weinen und Bieren. Von Charles Arragon. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1903. 6, 9.)

Untersuchungen über die Zusammensetzung von Süßweinen. Xeres- und Malagawein. Von X. Rocques. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1903. 6, 43.)

6. Agrikulturchemie.**Weiterer Beitrag zur Frage: Ist die Pflanzenanalyse im stande, die Düngerbedürftigkeit des Bodens festzustellen?**

Von C. v. Seelhorst, H. Behn und J. Wilms.

Aus den Untersuchungen geht u. a. deutlich hervor, in wie einschneidender Weise die Witterung, und zwar die Witterung der einzelnen Monate, den Stickstoffgehalt der Ernte beeinflussen kann. Da aber die Höhe des Stickstoffgehaltes der wichtigste Faktor der Zusammensetzung der Erntetrockensubstanz ist, und ferner weil das Verhältnis von Stickstoff zu den Aschen für die Beurteilung des Bodenreichtums an den einzelnen Nährstoffen, soweit diese überhaupt möglich ist, von größter Bedeutung ist, so erhellt, daß für die Verhältnisse der Praxis die Bestimmung der Düngerbedürftigkeit aus der Pflanzetrockensubstanz unbrauchbar ist. (Journ. Landw. 1902. 50, 303.) *w*

Seradella und Kalk.

Von B. Schulze.

Für das Gedeihen der Leguminosen ist bekanntlich eine der notwendigsten Vorbedingungen das Vorhandensein der knöllchenbildenden Bakterien im Boden. Die Lebensbedingungen dieser Bakterien sind noch wenig bekannt, und sie sind zweifellos bei den verschiedenen Leguminosenarten angepaßten Bakterien nicht die gleichen. Einer der Faktoren, gegen die sich die Bakterien verschieden zu verhalten scheinen, ist der Kalkgehalt des Bodens. Über das Verhalten von Seradella zum Kalkgehalt des Bodens stellte Verf. Versuche an, aus denen hervorgeht, daß die Seradella keine kalkholde, sondern eine kalkfeindliche Leguminose ist. Schon bei einem Kalkgehalte des Bodens von 0,25 Proz. greift eine wesentlich schwächere Entwicklung Platz, wenn es an reichlicher Feuchtigkeit im Boden mangelt. Ein höherer Kalkgehalt des Bodens ist nur dann der Seradella weniger schädlich, wenn ein reichlicher Feuchtigkeitsgehalt im Boden gesichert ist. Die Seradella ist daher eine sichere Kulturpflanze nur auf kalkarmem, aber sonst tragfähigem Boden und auf solchen leistungsfähigen Kulturböden, die ihrer Natur nach einen reichlichen Feuchtigkeitsvorrat besitzen, z. B. Moorkulturböden. (Landw. Presse 1902. 29, 822.) *w*

Die Knöllchenbakterien in ihrer Abhängigkeit von Boden und Düngung.

Von Wohltmann und Bergené.

Die Verf. suchten die Frage zu beantworten: Wie verhalten sich die Knöllchenbakterien der wichtigsten Kulturpflanzen in ihrem Auftreten in verschiedenen Böden, sowie auch bei verschiedenen Düngungen? Die Versuche bestätigen zunächst im allgemeinen die bekannte Erfahrung, daß rohe, unkultivierte Böden arm oder ganz frei von Knöllchenbakterien sind, und daß die Kulturböden je nach ihrer Nutzung und Beschaffenheit in der Regel genügend damit versehen sind. Die lockernden und erwärmenden Eigenschaften des Humus im Boden wirken auf die Entwicklung der Knöllchenbakterien günstig ein; nur wenn der Humusgehalt sehr hoch ansteigt, dürfte er derselben nachteilig sein. Abgesehen vom Moorboden scheint der Stickstoffgehalt im Boden keinen Einfluß auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Knöllchenbakterien zu haben. Es ist möglich, daß dort, wo überhaupt Knöllchenbakterien im Boden vorkommen, diese durch reichere Kalkmengen, denen die Leguminosen hold sind, gefördert werden. Möglicherweise gilt dasselbe auch von der Magnesia; phosphorsaures Kalium und andere Mineralstoffe begünstigen die Knöllchenbildungen. Die Versuche lehrten dann weiter, daß dort, wo den Erbsen starke Stickstoffdüngung in Form von salpetersaurem Ammoniak zur Verfügung steht, diese die Knöllchenbakterien entbehren können und zwar in der Hauptsache auf allen Böden. Daraus folgte, daß dort, wo die Schmetterlingsblütler reiche Stickstoffnahrung im Boden vorfinden, sie die Hilfe der Knöllchenbakterien und damit den unentgeltlichen Luftstickstoff verschmähen und dafür auf den gebundenen Stickstoff im Boden zurückgreifen und sich dieses fast ausschließlich bedienen. Sie wirken also in solchen Fällen nicht stickstoffbereichernd, sondern wie andere Kulturpflanzen, gleichfalls stickstoff-

zehrend. Die Gründung mit Schmetterlingsblütlern bringt daher nur dort einen hohen Stickstoffgewinn für den Boden, wo diesen die Stickstoffnahrung im Boden fehlt, und wo sie infolgedessen gezwungen sind, die Hilfe der Knöllchenbakterien in Anspruch zu nehmen. Das ist für die Bewertung der Gründung von größter Bedeutung; man wird gut tun, den Wert einer Gründung stets nach der Zahl und Größe der Wurzelknöllchen einzuschätzen. Unter dem Mineraldünger scheint das Kaliphosphat der Knöllchenbildung förderlicher zu sein als das vierbasische Kalkphosphat; beide Düngemittel wirken sehr günstig, auch dort, wo der Boden an Kali, Phosphorsäure und Kalk große Mengen aufweist. Geradezu auffällig ist, daß diese beiden Phosphate auch überall dort, wo der ungedüngte Boden geringe Bakterienmengen zeigt, gewöhnlich massenhafte Knöllchenbakterien auftreten lassen. Es empfiehlt sich daher stets, den Leguminosen Kali, Phosphorsäure und Kalk unter den Fuß zu geben, damit sie den Luftstickstoff reichlich ausnutzen. (Journ. Landw. 1902. 50, 377.) *w*

Samenrüben, dem nämlichen Samenknäuel entstammend.

Von Briem.

Aus den einzeln angeführten Versuchen ist zu ersehen, daß die Samen eines Knäuels nicht nur im ersten Jahre schon sehr verschieden kräftige Pflanzen erzeugen, sondern daß die kräftigeren unter diesen auch im zweiten Lebensjahre durchschnittlich stärkere Lebensenergie und größere Produktionskraft zeigen. (Österr.-ung. Ztschr. Zuckerind. 1902. 31, 1017.) *λ*

Aufschießen der Zuckerrüben.

Von Briem.

Verf. schließt sich Stromers Erklärung der Frostwirkung als Ursache des Schossens an und belegt diese auf Grund seiner Erfahrungen und Untersuchungen. (Österr.-ung. Ztschr. Zuckerind. 1902. 31, 1011.) *λ*

Der Rüben-Wurzelkropf.

Von Karpinski.

Die Untersuchungen des Verf. ergeben gleichfalls, daß Bubáks Theorie von der Kropfentstehung durch Milben völlig unrichtig und unhaltbar ist. (Österr.-ung. Ztschr. Zuckerind. 1902. 31, 1071.) *λ*

Der echte Rüben-Meltau (eine neue Blattkrankheit).

Von Vanha.

Diese neue Krankheit trat zum ersten Male im September 1899 und seither alljährlich nächst Brünn auf und bringt die Rübenblätter zum Absterben, indem sie sie mit einem Pilzgeflecht völlig überspannt und durch Eindringen der Haustorien in das Zellgewebe aussaugt. Verursacher der Krankheit ist ein neuer echter Meltaupilz, *Microsphaera betae* (nova species), der sich anfangs ungeschlechtlich durch Konidien und auch (was bei Meltaupilzen ganz neu ist) durch Zoosporangien und Zoosporen (Schwärmosporen) fortpflanzt, später aber auch geschlechtlich durch Perithezien. Zur Bekämpfung kann Bespritzen mit frisch bereiteter 0,1-proz. Kaliumpermanganatlösung dienen, desgleichen mit durch Kalk genau neutralisierter Kupfervitriolbrühe (allenfalls unter Zusatz von 100 g $KMnO_4$ auf 100 l) oder mit 0,5-proz. Schwefelkaliumlösung (alle 10 Tage zu wiederholen). (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 180.) *λ*

Haltbarkeit getrockneter Schnitzel.

Von Herzfeld.

Herzfeld stellte Versuche mit getrockneten Rüben-Schnitzeln und -Preßlingen an, die, unter Verwendung der verschiedensten Materialien, zu dem Schluß führten, daß die Haltbarkeit in erster Linie stets eine Funktion der Sterilität ist, daß es also darauf ankommt, gesunde Rohstoffe zu verarbeiten, bei genügend hoher Temperatur zu trocknen und in geeigneten Räumen aufzubewahren. (Ztschr. Zuckerind. 1902. 52, 1031.) *λ*

7. Pharmazie. Pharmakognosie.**Wässrige Präparationen von Menthol.**

Von de Crésantignes.

Man erhält das Menthol leicht in gut haltbarer Emulsion durch Verwendung der Tinktur von Quillaya saponaria mit oder ohne Zusatz von Glycerin. Für den inneren Gebrauch empfiehlt sich schwache Emulsion, etwa 0,4-proz.; diese dürfte sich als Mittel gegen reflektorischen Brechreiz bewähren. Für äußere Anwendung (bei Kopfschmerz) und für Mundwaschwasser usw. werden stärkere Mischungen empfohlen. (Les nouv. remèdes 1903. 19, 1.) *sp*

Über das Nicolicin, ein angebliches Heilmittel des chronischen Morphinismus.

Von Bernhard Fischer und Benno Wagner.

Nachdem vor kurzem das Antimorphin Fromme als morphinhaltig entlarvt und darauf aus dem Verkehr zurückgezogen wurde, hat die chemische Fabrik Oscar Nicolai unter obigem Namen eine Mischung desselben Charakters eingeführt. Es wurden daraus rund 3 Proz. einer Base isoliert, die durch Aussehen, Reaktionen, Schmelzpunkt, Elementaranalyse, Drehungsvermögen des Chlorhydrates als Morphin erwiesen wurde. (Münch. medicin. Wochenschr. 1902. 49, 2149.) *sp*

Zur Behandlung der Gonorrhoe mit Protargolgelatine.

Von Benario.

Unter dem Namen „Viro“ wird eine 15-proz. Protargolgelatine als Prophylaktikum gegen Gonorrhoe in den Handel gebracht. Verf. stellte fest, daß in solcher Mischung Protargol ebenso gut wie in wässriger Lösung wirkt. Schon 5-proz. Protargolgelatine vermag eine 48-stündige Gonokokkenkultur bei 37° in 3—5 Min. völlig abzutöten. Um nun dieses Präparat auch für die Behandlung bereits vorhandener Gonorrhoe verwenden zu können, hat Verf. einen besonderen handlichen und Asepsis garantierenden Apparat konstruiert, für welchen der Name „Urosanol“ geschützt ist. Die bisherigen Erfolge in der Praxis werden als sehr befriedigend bezeichnet. (Münch. mediz. Wochenschr. 1902. 49, 2147.) *sp*

**Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanha.
I. Teil: Über die Ipecacuanha-Alkaloide.**

Von Carl Lowin.

Nach einer Mitteilung über die bisherigen Kenntnisse bezüglich der chemischen Eigenschaften und des physiologischen Verhaltens der drei in den Ipecacuanhawurzeln nachgewiesenen Alkaloide gibt Verf. die Resultate eigener Prüfung an. In einer Tabelle sind zahlreiche Fällungs- und Farbreaktionen der beiden hauptsächlichen Alkaloide, des Emetins und des Cephaelins, aufgeführt, von denen hier nur die folgenden, für die Unterscheidung beider wichtigen angeführt seien:

	Emetin:	Cephaelin:
Millons Reagens	selbst bei 2:100 farblos, beim Erwärmen nur gelblich	2:100 schon bei gewöhnlicher Temperatur violett, geht beim Erwärmen durch alle Farben bis ins Dunkelbraune, auch bei 1:1000 sehr deutlich, bei 1:5000 Farbveränderung noch nachweisbar.
Mercuriacetat	2:100 farblos, beim Erwärmen etwas gelblich und trüb	2:100 farblos, beim Erwärmen violett, wird immer dunkler, schließlich dunkelgraubraun, bei 1:5000 noch deutliche Reaktion.
Fröhdes Reagens	grünlich gelb, dann grün, schließlich hellblau	indigoblau, dann grünlich schwarz, schließlich tief dunkelgrün.

Diese beiden Alkaloide unterscheiden sich toxikologisch kaum. Beide wirken reizend auf Schleimhäute, die mehrfach angegebene Reizung subkutaner Gewebe konnte dagegen nicht bestätigt werden. Beide sind Herzgifte; allerdings schädigt Emetin, wie Versuche am isolierten Froscherzen ergaben, das Herz schon in viel kleinerer Dosis als Cephaelin; jenes beeinträchtigt mehr die Schlagfolge, dieses bewirkt vorwiegend Flacherwerden der Kontraktionen und dadurch Sinken des Blutdruckes. Die charakteristischen Darmerscheinungen, Entzündung und Ekchymosierung der Schleimhäute, rufen beide Alkaloide ohne merkbaren Unterschied hervor, dagegen scheint die deletäre Wirkung auf die Nieren hauptsächlich dem Cephaelin zuzukommen. Sehr bemerkenswert ist, daß als Emeticum das Cephaelin dem Emetin überlegen ist, während dieses als inneres Expectorans Vorzüge aufweist. Berücksichtigt man, daß von den im Handel befindlichen Ipecacuanha-Sorten die Rio-Wurzel vorwiegend Emetin, die Carthagena-Wurzel hingegen mehr Cephaelin enthält, so erscheint es wünschenswert, beide Drogen im Arzneischatze zu haben; verfehlt ist jedenfalls die durch die Vorschrift des D. A.-B. IV bedingte Ausschließung der Carthagenawurzel. Bei Wertbestimmungen müßten Emetin und Cephaelin einzeln bestimmt werden, während von einer Bestimmung des Psychrotins abgesehen werden kann, da dieses nur in geringer Menge vorkommt und weder emetische, noch nauseose Wirkung hat. (Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thérap. 1903. 11, 1.) *sp*

**Vergiftung nach Genuß von
Brennnesselthee, der mit Stechapfelblättern verunreinigt war.**

Von G. H. Sieveking.

Vor kurzem wurde Mitteilung über eine Atropinvergiftung gemacht, die durch einen wahrscheinlich mit Tollkirschenblättern verunreinigten Brombeerblätterthee herbeigeführt war. Während damals der Beweis für diese Vermutung nicht erbracht werden konnte, wurde im vorliegenden Falle noch ein Vorrat des Thees der Untersuchung zugeführt und darin die Verunreinigung mit Stechapfelblättern nachgewiesen. Es muß also die Reinheit der zur Theebereitung dienenden Blätter mit erhöhter Aufmerksamkeit geprüft werden. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 19.) *sp*

Über Untersuchung und Verwertung der Samen von Roßkastanien.

Von E. Laves.

Verf. hat u. a. Versuche über die Vergärbarkeit der Kohlenhydrate der Samen angestellt und aus 100 kg Samen 25 l Spiritus erhalten. Berechnet man die Roßkastanien zu 4 M für 1 dz, so ist dieser Spiritus 20 Proz. billiger als Kartoffelspiritus. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 34.) *s*

Über Orangenblütenöl. III.

Von Albert Hesse und Otto Zeitschel.

Bei der letzten Orangenblütenenernte im Mai und Juni 1902 hat der eine der Verf. (Hesse) Gelegenheit gehabt, am Produktionsorte Grasse Versuche anzustellen. Die Orangenblütenenernte erstreckte sich von Anfang

Mai bis in die erste Woche des Juni. Die Pomadenfabrikation, d. h. die Mazeration der Orangenblüten mit warmem Fett, findet gewöhnlich in den ersten Wochen der Ernte statt, wo die Blüte sehr fein riecht, aber nicht so örlreich ist wie später. Gegen Mitte Mai ergeben die Blüten etwa 1 Prom. Neroliöl oder mehr bei der Dampfdestillation. Alsdann erst beginnt die Hauptarbeit der Orangenblütensaison. Die Verf. beschreiben die Destillation der Orangenblüten näher, sowie die von ihnen ausgeführte Untersuchung des echten Neroliöles, die zu folgender Zusammensetzung geführt hat:

Bestandteile	Ungefähre Menge in Proz.
Kohlenwasserstoffe 35 Proz.	1. Pinen 35 2. Camphen 3. Dipenten 4. Paraffin C ₂₇
Terpenalkohole und deren Acetate 47 Proz.	5. l-Linalool 30 6. l-Linalylacetat 7 7. d-Terpineol 2 8. u. 9. Geraniol + Nerol 4 10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat 4
Sesquiterpenverbindungen 6 Proz.	12. d-Nerolidol 6
Stickstoffkörper 0,7 Proz.	13. Anthranilsäuremethylester 0,6 14. Indol unter 0,1
Säuren und Phenole 0,1 Proz.	15. Essigsäure — 16. Palmitinsäure —
Harzige Produkte, noch nicht sicher ermittelte Bestandteile u. Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) u. Ester d. Phenyllessigsäure u. Benzoesäure (?) 11,2

Weiter berichten die Verf. über Orangenblütenwasser, welches bei den eignen Destillationen gewonnen worden ist. Das daraus erhaltene Öl zeigte folgende Eigenschaften: Spez. Gew. 0,945 bei 15°, optische Drehung + 2° 30', Verseifungszahl 49, entsprechend 13,3 Proz. Anthranilsäuremethylester bezw. 17,15 Proz. Linalylacetat. Die Bestimmung des Gehaltes an Anthranilsäuremethylester ergab 11,6 Proz., die Acetylierung des anthranilsäurefreien Öles einen Gehalt von 50—51 Proz. an freien Alkoholen im Orangenblütenwasseröl. Die Untersuchung dieses Öles zeigt, daß, abgesehen von Terpenen und den Acetaten der primären Alkohole, im Wasseröle dieselben Verbindungen wie im Neroliöle, aber in einem anderen quantitativen Verhältnis vorkommen. Die leichter löslichen Anteile, die Alkohole, sind in größerem Prozentsatz im Wasseröle (50—51 Proz.) enthalten als im Neroliöle (35—38 Proz.). Von den Estern löst sich im Wasser prozentual sehr viel mehr Anthranilsäuremethylester (im Neroliöl 0,6 Proz., im Wasseröl 12—16 Proz.) als Terpenalkoholester (im Neroliöl 15—16 Proz., im Wasseröl 3—5 Proz.). — Das Verfahren der Extraktion der Orangenblüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewinnt in den letzten Jahren stetig größere Bedeutung. Die Extraktion von Orangenblüten mit Petroläther ergab aus 1000 kg Blüten 806 g ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: Spez. Gew. 0,913, optische Drehung - 2°, Verseifungszahl 117,2 = 41 Proz. Ester (ber. auf Linalylacetat), Gehalt an Anthranilsäuremethylester 6,5 Proz. Der mit Dampf nicht flüchtige Destillationsrückstand hatte ein spez. Gewicht von 0,970 und die Verseifungszahl 92,4. Das durch Destillation der extrahierten Blüten mit direktem Dampf erhaltene, vom Wasser abgehobene Öl hatte ein spez. Gewicht von 0,894, die optische Drehung + 0° 52' und einen Estergehalt von 42,35 Proz. Das zugehörige Wasseröl ist noch nicht untersucht. (Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 481.) *d*

Über Maticoöl.

Von Emil Fromm und Konrad van Emster.

Die Verf. haben eine von Schimmel & Co. erhaltene Probe von Maticoöl untersucht, welche die Bezeichnung „schwere Anteile“ trug. Dieses dunkelbraune Öl unterschied sich von allen bisher untersuchten dadurch, daß es weder Maticocamphor noch Asaron enthielt. Als Hauptbestandteil isolierten die Verf. vielmehr ein hellgelbes, schwach fluoreszierendes, mit Wasserdämpfen schwer übergehendes Öl vom spez. Gew. 1,136 bei 17°, Siedep. 282—285°, das sie Maticoäther nennen. Diesem kommt die Formel C₁₄H₁₈O₄ zu. Da weder Carboxyl-, noch Carbonyl-, noch Carbinol-Gruppen im Maticoäther nachzuweisen waren, bleibt nichts anderes übrig als anzunehmen, daß sämtliche Sauerstoffatome der Verbindung C₁₄H₁₈O₄ als Äthersauerstoff gebunden sind. Für 2 Sauerstoffatome ist es auch gelungen, eine ätherartige Bindung nachzuweisen. Bei der Oxydation mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur wurden zwei kristallisierende Produkte erhalten: ein neutrales vom Schmp. 88°, Maticoaldehyd, (CH₃O)₂C₇H₃O₂.CHO, und ein saures vom Schmp. 138°, Maticosäure (CH₃O)₂C₇H₃O₂.CO₂H. Bei der Oxydation des Maticoäthers mit verdünnter Permanganatlösung bei niedrigerer Temperatur wurde neben etwas Maticoaldehyd eine zweite Säure, Homomaticosäure, C₁₁H₁₂O₆, vom Schmp. 96° erhalten. Die Verf. besprechen eingehend die wahrscheinliche Konstitution der genannten Körper. — Beim Bromieren erfährt das Ausgangsmaterial aller Wahrscheinlichkeit nach tiefgreifende Veränderungen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4347.) *β*

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Lecythidaceae. Die hierher gehörige Familie Lecythis ist durch eine Anzahl von Arten vertreten, meistens größere Bäume, deren Holz als Bauholz Verwendung findet, so z. B. Lec. amazonam, Pohlii, angustifolia usw.

— Zu gleichem Zwecke dienen verschiedene *Lecytopsis*-Arten. — *Couratari Estrellensis*, ein kolossaler Baum der Küstengebirge, besonders von Rio de Janeiro. Die Blätter werden innerlich und äußerlich als mildes Adstringens benutzt, eine Abkochung derselben zum Gurgeln bei Hals- und Mundwunden, Speichelfluß und dergl. — Blätter und Rinde enthalten in geringer Menge einen Bitterstoff, der aber noch nicht näher untersucht ist. Die frische Rinde enthält etwa 7 Proz. Gerbsäure. *Couratari legalis*, ein 35—50 m hoher mächtiger Baum der Urwälder der tropischen Staaten. Findet Verwendung wie voriger. Das leichte, aber zähe und dauerhafte Holz wird zu Zuckerkisten verarbeitet. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 398.)

Weitere Mitteilungen über *Liquor Ferri dialysati* und andere indifferente Eisenverbindungen. Von Jungclaussen. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 7.)
Beitrag zur Kenntnis des *Chiostrerpentins*. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 17.)

Über *Mekkabalsam*. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 33.)

Zur Darstellung von *Calcium phosphoricum*. Von C. Jehn. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 5.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über die Einwirkung verdünnter Kalilauge auf Glykogen bei 100° C.

Von E. Pflüger.

Früher hat Verf. bewiesen, daß Glykogen beim Erhitzen auf 100° C. durch Kalilauge von hoher Konzentration nicht zersetzt wird. Später fand Verf., daß Glykogen, welches mit den Brückeschen Reagentien in keine Berührung gekommen war, zwar nicht von konzentrierter, wohl aber von verdünnter (2-proz.) Kalilauge in geringem Grade beim längeren Kochen angegriffen wurde; der Verlust betrug 3,9 Proz. Weil Verf. einen Beobachtungsfehler vermutete, wiederholte er diese Versuche und fand nun, daß durch das viele Stunden fortgesetzte Kochen einer Glykogenlösung mit verdünnter Kalilauge der Gehalt an Kohlenhydrat kaum geändert wird, denn die Verluste schwankten zwischen 0,37 und 1,35 Proz. Vergleicht man aber das durch Alkohol fällbare Glykogen vor und nach der Kalibehandlung, so steigt der Verlust auf 1,98 bis 2,56 Proz. Es ist hierdurch bewiesen, daß das Kochen mit 2-proz. Kalilauge eine kleine Veränderung des Glykogens bewirkt, die sich in größerer Löslichkeit in Weingeist ausspricht und wahrscheinlich auch mit der Zerstörung einer noch kleineren Menge sich verknüpft. Durch das Kochen mit verdünnter Kalilauge wird also ein Teil des Glykogens nur löslicher in Weingeist — wohl durch Übergang in Dextrin —, ein anderer Teil aber wird als Kohlenhydrat zerstört. (Arch. Physiol. 1902. 93, 77.)

Eine Methode

zur quantitativen Bestimmung des Glykogens in der Hefe.

Von J. Grüß.

Die Abscheidung des Glykogens von dem ausgepreßten Hefeplasma ist ein zu umständliches Verfahren, als daß sich darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Glykogens gründen ließe. Nach vielen Vorversuchen erwies es sich am geeignetsten, die Bestimmung mit Hilfe des Jodabsorptionsvermögens auszuführen. Man wägt hierzu in zwei verschließbaren Kolben zwei Partien der zu untersuchenden Hefe von etwa 2—3 g ab und übergießt die eine mit 100 ccm einer 1-proz. Jodlösung, worauf nach mehrmaligem Umschütteln bis zur Marke 175 ccm aufgefüllt wird. Die andere Partie bleibt 24 Stunden mit genügender Feuchtigkeit bei 30° stehen und wird dann in der gleichen Weise behandelt. Nachdem sich die Hefen in der Flüssigkeit genügend abgesetzt haben, werden 10—20 ccm abgehoben und mit einer bekannten Natriumhyposulfatlösung titriert, wodurch man die Werte der von den Hefen aufgenommenen Jodmengen erhält. Diese werden auf 100 g der angewandten Substanz berechnet. Die Differenz der beiden Werte entspricht dem Glykogengehalte, und man kann für 1 Proz. Jod = 3,15 Proz. Glykogen annehmen. Die Bestimmung des Wassergehaltes der Hefe ist nötig, wenn es sich darum handelt, den Glykogengehalt mehrerer Hefen zu vergleichen, da dieser durch den Wassergehalt beeinflusst wird; der Glykogengehalt wird dann auf die Trockensubstanz bezogen. (Wochenschr. Brauerei 1903. 20, 1.)

Über die Pektin-gärung.

Von A. Goyaud.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, daß die Pektase nicht eine koagulierende Diastase, ähnlich wie die Plasmase oder der Lab, ist. Ihre wesentliche Funktion ist die Bildung von Pektinsäure auf Kosten des Pektins. Im übrigen weiß man noch nicht, ob bei dieser Gärung die Pektinsäure der einzige erzeugte Körper ist. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1903. 6, 6.)

Untersuchungen über das fettspaltende Ferment des Magens.

Von Waldemar Ståde.

Zunächst wurde festgestellt, daß die von Volhard für die Verfolgung der Fettspaltung benutzte Methode, Soxhlet-Extraktion der auf Kaolin getrockneten Verdauungsgemische, ungeeignet ist, weil während der Trocknung bei Zimmertemperatur die Spaltung fortschreitet. Da-

gegen wurden gute Resultate erhalten, wenn das Verdauungsgemisch mit Äther unter Zusatz von etwas Alkohol ausgeschüttelt und ein aliquoter Teil des Äthers in Alkohollösung gegen Phenolphthalein titriert wurde. Die titrierte Flüssigkeit wurde dann unter Zusatz einer abgemessenen Menge Normalnatronlauge verseift und die Menge der hierbei aus den Neutralfetten frei gewordenen Fettsäuren titrimetrisch festgestellt. Mit Hilfe dieser Methode wurde folgendes ermittelt: Die Fettspaltung erfolgt nicht, wie Volhard's Ergebnisse zu zeigen schienen, ruckweise, sondern kontinuierlich mit allmählich abnehmender Intensität. Diese ist bei geringeren Fettmengen diesen proportional. Für den Einfluß der Fermentmenge gilt das Schütz-Borissowsche Gesetz, daß sich die Verdauungsprodukte wie die Quadratwurzeln der Fermentmengen verhalten, doch wird mit steigenden Fermentkonzentrationen und mit Zunahme der Verdauungsprodukte die Übereinstimmung schlechter. Es ergibt sich ferner das Zeitgesetz, daß man die in einer Probe Magensaft enthaltenen Fermenteinheiten bestimmen kann, indem man das Quadrat der zu einer beliebigen Zeit erhaltenen prozentischen Verdauungsprodukte durch die Verdauungszeit dividiert. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 291.)

Über die biologische Reinigung von Kohlenhydraten.

Von E. Rolants.

Versuche mit Glykose, Saccharose, Dextrinen für sich und im Gemisch mit Glykose, Heudekott in Apparaten, welche den aeroben und den Faulbecken des biologischen Reinigungsverfahrens nachgebildet waren, zeigten, daß in den aeroben alle löslichen Kohlenhydrate mehr oder weniger leicht, je nach ihrer Komplexheit, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser ohne Auftreten von Zwischenprodukten zerstört werden. Sie erleiden gleichfalls Zerstörung bei der anaeroben Fäulnis, wenn nur dafür gesorgt ist, daß sich nicht organische Säuren, wie Buttersäure, in genügender Menge bilden, um die Rolle eines Antiseptikums zu spielen. Man kann daher auf dem biologischen Wege die Abwässer von Zuckerfabriken, sowie von Getreidedestillationen, am besten durch ausschließlich aerobe Behandlung, reinigen. Es wurde ferner im Anschluß an die Untersuchungen von Winogradski, Omeliansky und Dehérain der Einfluß der Kohlenhydrate auf die Nitrifikation geprüft und gefunden, daß im Abwasser, das zugleich Ammoniaksalze und Kohlenhydrate enthält, Nitrifikation und Denitrifikation gleichzeitig oder nacheinander erfolgen können, wobei letztere zuweilen ebenso stark oder sogar stärker ist als jene. (Rev. d'Hygiène 1902. 24, 1057.)

Weitere Versuche mit stickstoffbindenden Bakterien.

Von Gerlach und Vogel.

Die Versuche beziehen sich auf das schon früher beschriebene Azotobakter *chroococcum*. Durch gesteigerten Zusatz von Traubenzucker kann dessen Stickstoffbindungsvermögen erheblich gesteigert werden, und zwar bis zu 12 Prom. annähernd proportional dem Zusatze. Bei diesem Gehalte zeigte 1 l Kulturflüssigkeit innerhalb 5 Wochen eine Zunahme von 127,9 mg Stickstoff; weitere Vermehrung des Traubenzuckers bedingt dann aber schnellen Abfall. Nach Beijerinck und van Delden soll *Az. chroococcum* nur in Symbiose mit gewissen anderen Bakterienarten Stickstoff binden. Die von diesen Autoren benutzte Art ist, wie ein direkter Vergleich ergab, mit denen der Verf. identisch; doch konnte im Gegensatz zu den Befunden jener die völlige Reinheit der stickstoffbindenden Kulturen durch wiederholte eingehende Untersuchung festgestellt werden. — Es folgen Versuche über den Einfluß einer Impfung mit *Chroococcum*-Kulturen auf das Wachstum von Pflanzen. In Kulturgefäßen ergab sich bei Hafer und Möhren gar keine Begünstigung in verschiedenen Böden, welche sämtlich bei Düngung mit Salpeterstickstoff Mehrerträge lieferten, bei weißem Senf einmal eine geringe. Ein Freilandversuch führte zu analogem Resultat. Gleichzeitige Zufuhr von Traubenzucker, Glycerin, Stroh, Natriumlactat und ähnlichen Substanzen setzt die Erträge sogar herab. Die Resultate waren nicht unerwartet, da es nach den früheren Beobachtungen keinem Boden an geeigneten Bakterien fehlt, es vielmehr nur darauf ankommt, denselben günstige Bedingungen zu schaffen. Als wesentlich hierfür hat sich reichliche Luftzufuhr (Lockerung des Bodens) erwiesen. (Centralbl. Bakteriologie 1902. [II] 9, 817, 881.)

Über die Gewinnung der schwer zugänglichen, in der Leibessubstanz enthaltenen Stoffwechselprodukte der Bakterien.

Von E. Levy und E. Pfersdorff.

Die kolloidalen Substanzen, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht aus den Bakterienleibern in die Nährmedien diffundieren, suchten die Verf. durch Autolyse in Lösung zu bringen, analog dem bei tierischen Organen erfolgreich geübten Verfahren. Es wurden Bakterienmassen mit der gleichen oder 1½-fachen Menge Wasser und so viel Natriumcarbonat, daß die Reaktion schwach, aber deutlich alkalisch war, unter Zusatz von Toluol im Brütöfen gehalten und häufig geschüttelt. Milzbrandbazillen lieferten dabei ein Labferment, ein die Gelatine lösendes und ein fettspaltendes Ferment, ferner ein Gift, das Mäuse sofort erkrankten ließ und in genügender Menge auch tötete. (D. med. Wochenschr. 1902. 28, 879.)

Zur Frage über die Wirkung künstlicher Farben der aromatischen Reihe auf die Verdauung.

Von A. J. Winogradow.

Verf. hat Eiweißlösungen mit Zusatz einer Reihe von Anilinfarbenlösungen einer künstlichen Verdauung unterworfen. In den meisten Fällen verändert sich das Eiweiß durch Zusatz der Farbe. Gefunden wurde, daß eine Reihe von Farben: Safranin, Ponceau R. R., Azo-Fuchsin, Orange II, Cörulein S, Phloxin R. B. N., Jodeosin, Chrysalin, Magdalarot, Azo-Flavin, Benzopurpurin, schon in $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ Proz. die Verdauung sehr stark behindern, während andere Farben: Chinolingelb, Methylengrün, Säuregrün, Jodgrün, Azosäuregelb C, Gelb T, Naphtholgelb, Anilingrün, Primulin, Auramin O, Anilinorange, Martiusgelb, Metanilgelb, auf die Verdauung mehr oder weniger verlangsamend einwirken. (Russki Wratsch 1902. 1, 1845.) a

Über das Verhalten halogensubstituierter Toluole und der Amidobenzoensäuren im Organismus.

Von Herm. Hildebrandt.

Beim Hunde werden nach Darreichung von Chlortoluolen wie von Bromtoluolen stets die entsprechenden Hippursäuren ausgeschieden, beim Kaninchen bilden sich diese nur aus den Bromprodukten, aus den Chlorprodukten dagegen ungepaarte Chlorbenzoensäuren. Bei den halogensubstituierten Benzoensäuren bestehen dieselben Unterschiede der Giftigkeit wie bei den entsprechenden Toluolen. Von den Aminobenzoensäuren ist die *o*-Verbindung am giftigsten. Sie verlassen den Organismus größtenteils unzerstört. Die Toluidine wirken ähnlich wie die Aminobenzoensäuren; ein Übergang in diese konnte nicht festgestellt werden. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 365.) sp

Über die Toxizität des wirksamen Prinzips der Nebennieren.

Von Samuel Amberg.

Da nach einer neueren Beobachtung Abels das Adrenalin Takamines schon beim Lösen in konzentrierter Salzsäure glatt in das früher von jenem isolierte Epinephrin übergeht, so behält Verf. diesen Namen für das wirksame Prinzip bei. Dasselbe ist ein starkes Gift. Es verursacht bei genügend großen Dosen wiederholtes Erbrechen und, nach einer Periode der Aufregung und Ruhelosigkeit, eine rasch eintretende Schwäche, die sich bis zu völliger Prostration steigert. Häufig treten blutige Diarrhoen ein. Der Tod kann bei der akuten Vergiftung durch Lähmung der Atmungs- oder der Herzstätigkeit oder auch beider zusammen eintreten. Die letale Dosis, welche durch ausgedehntere Versuchsreihen noch genauer ermittelt werden muß, beträgt intravenös 1—2 mg pro 1 kg, intraperitoneal zwischen 0,5 und 0,8 mg, subkutan zwischen 5 und 6 mg. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß möglicherweise der menschliche Organismus noch weniger resistent ist als der des Hundes, auf den sich obige Feststellungen beziehen, und daß besonders bei Kollapserscheinungen eine erhöhte Empfindlichkeit vorzuliegen scheint. (Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thérap. 1903. 11, 59.) sp

Neuere Untersuchungen

über die Wirkungsweise des Sirupus Kolae compositus „Hell“.

Von Franz v. Kluczycki.

Das Präparat hat, der Vorschrift von Fleisch entsprechend, folgende Zusammensetzung: Chinin. ferrocitric. 2,5, Strychnin. nitric. 0,075, Extract. Kolae fluid. 25,0, Natr. glycerino-phosphoric. 25,0, Sirup. Aurant. 200,0. Nach den bereits vorliegenden und des Verf. eignen Erfahrungen ist es indiziert bei allen schweren Formen von Chlorose und Anämie, bei fast allen Krankheitsbildern von der Art der funktionellen Neurosen, Neurasthenie und Hysterie, bei vielen Formen leichter und selbst schwererer Störungen des Verdauungskanales, schließlich bei Erscheinungen von seiten des Herzens, Myocarditis, leichteren Klappenfehlern, als Ersatz oder Nachkur für Digitalis und Strophanthus. Gegenindikationen sind sehr erregte Formen von Hysterie, schwere Hämoptysen, hochgradig entwickelte Arteriosklerose. Der Anteil der einzelnen Komponenten an diesen verschiedenen Wirkungen wird kurz erörtert. (Wien. med. Bl. 1902. 25, 872.) sp

Über Chinaphenin.

Von Carl v. Noorden.

Es wird über mehrere neue Chininpräparate berichtet, welche Verf. von den Verein. Chininfabriken vorm. Zimmer & Co. zur Prüfung erhielt. Aristochin, das Dichinincarbonat, wirkt therapeutisch genau wie salzsaures Chinin und ist der völligen Geschmackslosigkeit wegen besonders für die Kinderpraxis sehr geeignet. Bromochinal, das Dibromsalicylat, bewirkt Temperaturherabsetzung wie andere Chininsalze und scheint nebenbei als Schlafmittel zu wirken, wurde aber nicht eingehend untersucht. Besonders empfohlen wird das Chinaphenin, Chininkohlensäurephenetidid, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \end{array} \right.$, das durch Einwirkung von Chinin auf *p*-Äthoxyphenylcarbaminsäurechlorid oder *p*-Äthoxyphenylisocyanat entsteht. Es ist ein weißes, völlig geschmackloses Pulver, das sich in Wasser sehr schwer, in organischen Solventien und in Säuren leicht löst, mit letzteren krystallisierende Salze bildet. Es liefert die

Thalleiochinreaktion normal, die Herapathitreaktion mit gelber Farbe. Ausgedehnte Erfahrungen zeigten die gute Wirkung bei Keuchhusten ohne jede störende Nebenwirkung. Als Antipyretikum steht es zwischen dem langsam wirkenden Chinin und den schnell wirkenden Präparaten. Die Wirkung ist ziemlich prompt, und der Temperaturabfall erfolgt ohne nennenswerten Schweißausbruch, der Wiederanstieg ohne Schüttelfrost. Kopfschmerzen werden vermindert, der Schlaf begünstigt. Von Nebenwirkungen wurde nur einige Male Ohrensausen angegeben. Sehr günstig wirkt das Präparat auch meist bei Neuralgien, aber nicht immer. Bei Malaria fielen die eigenen Beobachtungen des Verf. schwankend aus. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung unternahm Ant. Mori in Campiglia mit günstigem Resultat. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 7.) sp

Über die Verbindungen der Monomethylarsinsäure mit dem Eisensuperoxyhydrat.

Von M. Leprince.

Verf. hat kein bestimmtes Ferrimonomethylarsinat durch die Einwirkung der Monomethylarsinsäure auf Eisensuperoxyhydrat erhalten können, sondern nur eine ununterbrochene Reihe von Verbindungen, deren chemische und physikalische Eigenschaften sich in kontinuierlicher Weise in dem Maße ändern, wie sich allmählich die relativen Mengen ihrer Elemente verändern. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 22.) r

Über Mesotan, ein externes Antirheumatikum.

Von J. Ruhemann.

Verf. empfiehlt, entgegen allen bisherigen Beobachtern, das Mesotan kräftig einzureiben, da ihm der dadurch entstehende Hautreiz als Ableitung für den rheumatischen Schmerz erwünscht ist. Da aber diese Reizung leicht unangenehme Zustände hervorbringt, soll man bei längerer Anwendung mit den Applikationsstellen wechseln. Selbst bei wochenlangem Gebrauche traten weder Störungen des Appetits, noch Kopfschmerzen, noch Ohrensausen auf. Die gute Resorption wird durch den reichlichen Salicylsäuregehalt des Harns erwiesen. In bezug auf die Heilwirkung ist Verf. zu ähnlichen Resultaten gelangt wie Floret. Besonders erwähnt wird noch die Beseitigung eines Gesichterysypels durch Mesotanbehandlung. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 24.) sp

Über die koagulierenden Eigenschaften der Fermente auf Pepton. Von N. A. Ssacharow. (Russki Wratsch 1902. 1, 1808.)

Beiträge zur Methodik der Stärkebestimmung und zur Kenntnis der Verdaulichkeit der Kohlenhydrate. Von St. Weiser und A. Zaitschek. (Arch. Physiol. 1902. 93, 98.)

Über neuere Nährpräparate in physiologischer Hinsicht. Von N. Zuntz. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 363.)

Über die antibakteriellen Eigenschaften des Perubalsams. Von M. Piorkowski. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 386.)

Über lösliche, durch aseptische Autolyse erhaltene Giftstoffe von Ruhr- und Typhusbazillen. Von H. Conradi. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 26.)

Über den Einfluß der Bakterien auf die Zersetzung der Knochensubstanz. Von Julius Stoklasa. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 322.)

Über die Verdauung und Resorption der Eiweißkörper im Magen und im Anfangsteile des Dünndarmes. Von E. Zunz. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 339.)

Über das Vorkommen von Albumosen im Blute. Von Leo Langstein. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1902. 3, 373.)

Beitrag zum Studium der experimentellen Tuberkulose beim Kaninchen. Von Lucien van der Bulcke. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. 1903. 11, 101.)

Neuere Beiträge zur Frage der Nährpräparate. Von Desider Levai. (Wien. med. Presse 1902. 43, 2339.)

Die Krankheiten der organischen Entmineralisierung. Die plasmatische Anämie. Von A. Robin. (Bull. gén. de Thérap. 1902. 144, 885, 917.)

Agurin, ein neues Diuretikum. Von A. Nusch. (Münchener medizin. Wochenschr. 1902. 49, 2145.)

Über die aktive Immunisierung gegen Pest, Cholera und Typhus. Von Besredka. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1902. 16, 918.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Über die Anwendung des Ozons zur Reinigung von Trinkwasser.

Von Th. Weyl.

Verf. kommt zu der Schlußfolgerung, daß die Anwendung des Ozons zur Reinigung natürlicher Wässer als ein belangreicher Fortschritt im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege zu bezeichnen ist. (D. pharm. Ges. Ber. 1902. 12, 382.) s

Das städtische Sielwasser und seine Beziehung zur Flußverunreinigung.

Von M. Rubner.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß man bei Beurteilung der Flußverunreinigung die Verunreinigung des Flußbettes und die des fließenden Wassers auseinander halten muß. Im landläufigen Sinne ist immer nur von der Verunreinigung des fließenden Wassers die Rede, und

es ist als solche jede künstliche oder natürlich herbeigeführte Änderung in der Zusammensetzung anzusehen, welche den Gebrauchswert des Wassers merklich und in den seitens der Hygiene festgestellten bedeutungsvollen Bestandteilen verändert. Hierbei sollte man das Hauptgewicht auf den Nachweis derjenigen Produkte legen, welche für Abwässer wichtig sind. Diese findet man, wie Verf. nachweist, vorwiegend nicht in der Lösung, sondern in den suspendierten Teilen. Diese lassen sich leicht und vollständig abscheiden, wenn man in dem Wasser aus zugefügtem Eisenchlorid und Natriumacetat durch Erhitzen einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat erzeugt. Dieser schließt allerdings, wie bei seiner kolloidalen Natur zu erwarten war, auch einen Teil der gelöst gewesenen Bestandteile ein. Aber es handelt sich dabei, wie wiederum im einzelnen nachgewiesen wird, wesentlich um lösliche Bestandteile von Fäkalien. Die so niedergeschlagenen Substanzen kann man ihrer Menge nach bestimmen. Ferner empfiehlt es sich, um einen Überblick über die Menge und Art der darin vorhandenen organischen Stoffe zu gewinnen, den Stickstoffgehalt und den kalorimetrischen Wert durch Verbrennung in der Berthelotschen Bombe zu bestimmen. Ferner eignet sich zur Bestimmung die Menge des Ätherlöslichen, der Cellulose und der Asche. Vor der Fällung mit Eisenacetat ist das Wasser von den eigentlichen Sinkstoffen, denen eine ganz andere Bedeutung als den suspendierten zukommt, durch das Anwenden eines Siebsatzes zu befreien. Es werden weiterhin die Punkte erörtert, welche für die Beurteilung der zulässigen Abwassermenge in Betracht zu ziehen sind, und es wird besonders darauf hingewiesen, daß auch dem Flußboden ein wesentlicher Anteil an dem Reinigungseffekt zufällt. (Arch. Hyg. 1902. 46, 1.) *sp*

Weitere Untersuchungen über Flußverunreinigung.

Von Spitta.

Es wurden die Beziehungen zwischen gelösten und ungelösten Stoffen des Wassers einerseits und dem Bakteriengehalte andererseits untersucht. Die mehrfach variierten Versuche ergaben, daß an den Schwebestoffen verunreinigten Wassers schon äußerlich eine relativ viel größere Menge von Bakterien haftet als in der übrigen Flüssigkeit. Selbst in absoluter Zahl kann diese Menge die Hälfte der Gesamtmenge erreichen. Relativ steigt sie bis zum Hundertfachen und kommt der bei Fäkalien gefundenen gleich. Von Interesse war ferner die Frage, ob die im Wasser sich abspielenden Zersetzungs Vorgänge wesentlich durch die Schwebestoffe beeinflusst werden. Als Maß hierfür benutzte Verf. die früher von ihm angegebene Methode, Bestimmung der Sauerstoffzehrung. Die Versuche zeigten, daß die hier zum Ausdruck kommenden Zersetzungen wesentlich auf Kosten der gelösten Substanz vor sich gehen, und daß die Schwebestoffe hierbei eine untergeordnete Rolle spielen. Im Anschluß hieran wird unter Bezugnahme auf gegenteilige, von Schumann geäußerte Befürchtungen nachgewiesen, daß eine wesentliche Verschlechterung des Spreewassers durch das bei starken Regenfällen erforderliche Öffnen der Kanalisationsnotauslässe in Berlin nicht stattfindet. Der Einfluß des aus diesen sich ergießenden Kanalwassers macht sich nur auf kurze Strecken geltend und verschwindet nach kurzer Zeit wieder. (Arch. Hyg. 1902. 46, 64.) *sp*

Bestimmung der Güte der Luft mittels Kaliumpermanganates.

Von A. I. Gorbow.

Verf. ist der Meinung, daß die Bestimmung der Güte der Luft durch Permanganat nicht praktisch und vom sanitären Standpunkte aus unzulässig ist, da die erhaltene „Oxydierbarkeit der Luft“ zu Schlußfolgerungen Anlaß geben kann, die unrichtig sind. (Journ. ochranenija narodnawo sdrawija 1902. 12, 537.) *a*

Messung der Helligkeit auf Arbeitsplätzen.

Von P. Süß.

Verf. empfiehlt den Wingschen Apparat der Firma Fr. Tiessen, Breslau I. Mit diesem lassen sich in kurzer Zeit sämtliche Plätze in einem Hörsaal, einem Schulraume usw. auf die vom hygienischen Standpunkte zu fordernde Helligkeit prüfen. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 26.) *s*

Über den Milchpasteuriserapparat von Dr. E. Kobrak.

Von Leo Natanson.

Bei dem genannten Apparate wird die Höchsttemperatur durch Mischen bestimmter Mengen von siedendem und von Leitungswasser, in welches alsdann die Milch in Flaschen eingestellt wird, erreicht; die Temperatur soll dann durch eine bestimmte Menge Heizstoff (Glühkohlen) annähernd konstant erhalten werden. Wie Verf. mathematisch klarlegt, wie es aber auch ohne weiteres einleuchtet, muß die Anfangstemperatur sehr wesentlich von der Temperatur des Leitungswassers und der Rohmilch, bei einiger Differenz zwischen diesen Temperaturen auch von der Menge der Milch (die mit Milch nicht beschickten Flaschen des Einsatzes sollen nach der Vorschrift mit Leitungswasser gefüllt werden) abhängen. Während nach Kobraks Angaben die Temperatur schon 5 Min. nach Einstellen der Milch auf 65° steigen und innerhalb 1½ Std. nicht unter 60° fallen soll, erhielt Verf. in 10 Versuchen nur zweimal ein Maximum oberhalb 60°. Versuche mit Agarplatten ergaben in mehr

als der Hälfte dieser Versuche zahlreiche Keime in der Milch, während diese nach einem anderen Pasteurisierverfahren (Hippius) nahezu steril erhalten werden konnte. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 34.) *sp*

Über die baktericide Wirkung einiger Riechstoffe.

Von Hugo Marx.

In Nachprüfung der Angaben von Konradi¹⁰⁾ wurden Versuche mit Milzbrand und Staphylococcus pyogenes aureus angestellt. Das Wachstum wurde verhindert, wenn Terpeneol 1:1000 oder Nitrobenzol 1:100 dem Nährboden zugesetzt waren. So blieben auch Agarplatten, denen je ein Tropfen Terpeneol oder Nitrobenzol zugesetzt, oder die mit Heliotropin oder Vanillin teilweise bestreut waren, ganz oder teilweise steril. Schon verhältnismäßig kurze Behandlung mit Terpeneol 1:500 oder Nitrobenzol 1:10 verändert die genannten Bakterien so, daß sie sich später langsamer entwickeln. Terpeneol tötet Anthrax bei einer Konzentration 1:100, Staphylokokken bei Konzentration 1:10 innerhalb 60 Minuten, während Nitrobenzol selbst bei einer Konzentration 1:10 und innerhalb 24 Stunden keine von beiden Arten abtötet. Besonders wirkungsvoll ist Terpeneol in Verbindung mit schäumender Kaliseife. In Bakterienemulsionen bewirken die Riechstoffe, am intensivsten das Terpeneol, Agglutination. Ob diese bei dem Zustandekommen der baktericiden Wirkung eine Rolle spielt, ist zweifelhaft. Verf. nimmt vielmehr einen Zusammenhang zwischen dieser und dem Sauerstoffaktivierungsvermögen an. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 74.) *sp*

Über Lebensfähigkeit von Bakterien in Öl.

Von O. Kurpjuweit.

Im Hinblick auf die Verwendung von Öl zum Bestreichen von Kathetern etc. ist die Frage von Interesse, ob dasselbe pathogene Keime enthält, mithin auch zu Infektionen Anlaß geben kann. In mehreren Proben von Olivenöl, teils frisch aus der Apotheke bezogen, teils schon längere Zeit im Gebrauche, wurden nur avirulente Bakterien gefunden; eine Probe war ganz steril. Andererseits zeigte es sich aber, daß eine ganze Anzahl pathogener Bakterien, Staphylokokken, Bacterium coli, Diphtherie- und Typhusbazillen, Pyocyaneus, Micrococcus ureae, sich meist etwa 10 Tage im Öl lebensfähig erhalten. Während dieser Zeit zeigten sie in ihren sonstigen Lebenseigenschaften keine Veränderung. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 157.) *sp*

Die Wachstums- und Dauerformen der Strahlenpilze (Aktinomyceten) und ihre Beziehungen zu den Bakterien. Von E. Levy. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 18.)

Studien über die Wasserbakterien des Leitungswassers der Stadt Buenos Aires, mit besonderer Berücksichtigung der Pigmentbakterien. Von Domiciano Fernandez. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 34, 97.)

Über einen neuen, Stallinfektionen verursachenden Mikroorganismus. Von Schwer. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 41.)

Infektionsversuche mit einigen Uredineen. Von Fr. Bubák. (Centralbl. Bakteriologie. 1902. [II] 9, 913.)

12. Technologie.

Über den Abbau

der unlöslichen Kalkphosphate durch Ammoniumcitrat-Lösungen.

Von Karl Zulkowski und Franz Cedivoda.

Über die Prozesse, welche bei der Einwirkung saurer und neutraler Ammoniumcitrat-Lösungen auf die verschiedenen unlöslichen Kalkphosphate (bei deren Bewertung) stattfinden, weiß man noch recht wenig. Die Verf. haben es daher zunächst unternommen, die bisher unbekanntesten Eigenschaften der neutralen Kalkammoniumcitrate zu studieren, welche voraussichtlich bei der Einwirkung von Ammoniumcitraten auf Kalkphosphate entstehen, und zu untersuchen, wie sich der Abbau der letzteren gestaltet. Wir müssen uns hier darauf beschränken, die Ergebnisse der sehr ausführlichen Arbeit wiederzugeben: 1. Die Lösung dieser Kalkphosphate beruht einerseits auf der Bildung von neutralen oder sauren Kalkammoniumcitrat, von denen nur die sauren beständig sind. 2. Von den neutralen Kalkammoniumcitrat ist das Dicalciumammoniumdicitrat ziemlich schwer löslich, und seine Lösung zersetzt sich bald in das unlösliche Tricalciumdicitrat und Triammoniumcitrat. Das Calciumtetrammoniumdicitrat ist dagegen eine leicht lösliche Verbindung, welche im gelösten Zustande allmählich dissoziiert; zunächst in Dicalciumammoniumdicitrat und schließlich in Tricalciumdicitrat unter gleichzeitiger Bildung von Triammoniumcitrat. 3. Dicalciumphosphat wird von Triammoniumcitrat infolge eines Basenaustausches gelöst, wobei ein saures Ammoniumphosphat und das neutrale Calciumtetrammoniumdicitrat gebildet werden. Da dieser Abbau einen umkehrbaren Prozeß darstellt, so ist hierfür ein großer Überschuß des Citrates erforderlich. 4. Dasselbe Phosphat wird durch Diammoniumcitrat auch infolge eines Basenaustausches zu saurem Ammoniumphosphat gelöst, wobei außerdem ein saures Calciumammoniumdicitrat gebildet wird. 5. Dasselbe Phosphat wird durch Monammoniumcitrat, lediglich durch dessen saure Beschaffenheit, in das

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 256.

wasserlösliche Monocalciumphosphat übergeführt, wobei außerdem ein saures Calciumammoniumdicitrat gebildet wird. 6. Für die Lösung des Dicalciumphosphates durch saure Ammoniumcitrate ist kein Überschuß, sondern nur die theoretische Menge derselben erforderlich. 7. Tricalciumphosphat wird durch Triammoniumcitrat durch einen Basenaustausch gelöst, wobei Triammoniumphosphat und Calciumtetrammoniumdicitrat gebildet werden. Da dieser Prozeß ein umkehrbarer ist und beide Substanzen gesättigt sind, so ist für die Lösung ein sehr großer Überschuß erforderlich. 8. Dasselbe Phosphat wird durch Diammoniumcitrat infolge eines Basenaustausches zu saurem Ammoniumphosphat gelöst, wobei außerdem ein saures Calciumammoniumdicitrat gebildet wird. 9. Dasselbe Phosphat wird durch Monammoniumcitrat lediglich infolge der sauren Beschaffenheit dieses Citrates in das lösliche Monocalciumphosphat übergeführt, wobei außerdem ein saures Calciumammoniumdicitrat gebildet wird. 10. Das Tricalciumphosphat setzt allen drei Lösungsmitteln einen großen Widerstand entgegen, und selbst von den sauren Ammoniumcitrat ist für die Lösung ein großer Überschuß erforderlich. 11. Weil Tricalciumphosphat von Triammoniumcitrat, wenn auch schwierig, so doch in ziemlicher Menge gelöst wird, so ist eine halbwegs genauere Trennung desselben von Dicalciumphosphat ganz unmöglich. 12. Tetracalciumphosphat wird durch Diammoniumcitrat infolge eines Basenaustausches rasch und vollständig gelöst, wobei ein saures Ammoniumphosphat und ein saures Calciumammoniumdicitrat gebildet werden. 13. Dasselbe Phosphat wird durch Monammoniumcitrat, lediglich durch dessen saure Beschaffenheit vollständig, aber etwas langsamer gelöst, wobei das lösliche Monocalciumphosphat und ein saures Calciumammoniumdicitrat gebildet werden. 14. Wegen des ausgezeichneten Lösungsvermögens des Diammoniumcitrates erscheint es sehr wahrscheinlich, daß dieses Lösungsmittel mit Vorteil für die Wertbestimmung der Thomasmehle, anstatt der Zitronensäure, verwendet werden könnte. 15. Während Dicalcium- und Tetracalciumphosphat verhältnismäßig leicht durch saure Substanzen (CO₂, Pflanzensäure usw.), ja selbst durch manche neutrale Salze (Triammoniumcitrat) gelöst werden, wird Tricalciumphosphat viel schwieriger angegriffen. Dieser Unterschied ist in der Konstitution begründet, weil in der Molekel des Tricalciumphosphates das Calcium den Kern desselben bildet und den Angriffen chemischer Agentien weniger ausgesetzt erscheint. 16. Die Überführung des widerstandsfähigeren Tricalciumphosphates in eine leicht assimilierbare Verbindungsform, welche dermalen durch Schwefelsäure bewirkt wird (Superphosphat), läßt sich auch durch Aufschließen mit Kalk bei höherer Temperatur bewerkstelligen, und es ist nur eine Kostenfrage, welche Art der Aufschließung zweckmäßiger erscheint. (Chem. Ind. 1903. 26, 1, 27.)^β

Die industrielle Bedeutung des Kara Bugas.

Von G.

„Kara Bugas“ (schwarzer Schlund) wird der am östlichen Ufer des Kaspischen Meeres gelegene Meerbusen genannt, der seiner interessanten Beschaffenheit wegen im Jahre 1894 und 1897 im Auftrage des Domänenministeriums erforscht wurde. Die sehr verspätete Publikation der Erforschung hat auch für die Industrie Rußlands Interesse. Der Kara Bugas ist ein weites, flaches Wasserbecken, das mit dem Kaspischen Meere durch einen relativ engen Kanal verbunden ist. Durch trockene Süd- und Ostwinde wird eine so lebhaft Wasserverdunstung bewirkt, daß der Wasserzufluß aus dem Kaspischen Meere groß ist. Der Zufluß ist nach angestellten Berechnungen so groß, daß auf dem Boden des Kara Bugas täglich 180000 Pud Salze zur Ausscheidung kommen. Tatsächlich ist aber diese Salzausscheidung bereits über das Stadium der Steinsalzbildung hinaus und befindet sich in der Periode der Entstehung von Abraum, und zwar speziell gegenwärtig von Glaubersalz in einem Maßstabe, der in gleicher Weise auf der Erde wohl nicht angetroffen wird. Die in dem Kara Bugas abgelagerte Schicht von reinem Glaubersalz hat eine horizontale Ausdehnung von etwa 3000 Quadrat-Werst bei einer Mächtigkeit von nicht unter einem Faden und einem jährlichen Zuwachs von etwa 1 cm. Dieses Vorkommen hat für die Industrie Rußlands insofern Wichtigkeit, als die Tiefe des Beckens gering ist und seine Verbindung bequem; die Förderung kann durch einfaches Ausbaggern geschehen, und die gewonnenen Produkte können auf dem Wasserwege nach Baku und auf der Wolga stromaufwärts nach Zentralrußland gelangen. Zur Ausbeutung durch Private parzelliert das Domainenministerium das Terrain und gibt es in Pacht. (Rigasche Ind.-Ztg. 1902. 28, 273.)^α

Salmiakgeist-Fabrikation.

Von Otto Pfeiffer.

Bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Salmiakgeist kocht man entweder von vornherein mit einer Kalkmenge, die zur Bindung sämtlicher im Rohgaswasser enthaltenen Säuren hinreicht (ein Verfahren, das ununterbrochenen Betrieb gestattet), oder man läßt eine geeignete Vorwärmung vorausgehen, durch welche ein sehr großer Teil der Kohlen- säure und des Schwefelwasserstoffes gasförmig ausgetrieben wird, ohne wesentlichen Ammoniakverlust, so daß man nachher mit etwa der halben Kalkmenge bei der Destillation auskommt¹⁾. Nach diesem Ver-

fahren arbeitende Apparate an der Magdeburger Gasanstalt hat Verf. zu einem System ausgebildet, welches ohne besondere Waschung der Ammoniakdämpfe mit Laugen und unter wesentlicher Dampfersparnis, sowie unter besserer Ausnutzung des Blasenraumes direkt reinen Salmiakgeist liefert. Wesentlich für den Apparat ist ein über dem Kocher sich erhebender Röhrenrückflußkühler, in welchem nicht nur das Wasser, sondern auch sämtlicher Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird, da Ammoniak in kalter, gesättigter Auflösung, wie es hier vorkommt, gerade so wirkt wie Alkalilauge. Neu an dem Apparate ist noch die Ausstattung des Kochers mit einem Mantel für indirekte Beheizung mit Dampf, sowie eine Absorptionsvorrichtung mit 3 übereinander angeordneten Gefäßen, die stufenweise stärkeren Salmiakgeist liefern. In einem System lassen sich leicht 700 kg Salmiakgeist (spez. Gew. 0,91) in 1 Tag herstellen. Der Kalkverbrauch dabei beträgt 200 kg, an destilliertem Wasser sind 530 kg notwendig, an Dampf zur Beheizung der Destillierblase 5700 kg. (Aus den älteren Apparaten erhielt man bei gleichem Blasenraum nur 182 kg Salmiakgeist, mit einem Mehrverbrauch von 73 Proz. Kohle.) (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 1.)^γ

Fortschritte in der Gasglühlichtbeleuchtung.

Von E. Schilling.

In der Osmiumlampe ist der Elektrotechnik ein neues Kampfmittel gegen das Gas gegeben. Es verlohnt sich daher ein Vergleich mit den Leistungen der besten zur Zeit bestehenden Gasglühlichtkörper um so mehr, als neuerdings ein Glühkörper auf den Markt kommt, dessen Helligkeit während einer gewissen Zeit zunimmt, während bei den älteren Strümpfen, wie auch beim elektrischen Glühlicht, bekanntlich stetige Abnahme der Lichtstärke stattfindet. Folgende Lichtmessungsversuche beziehen sich auf 1. gewöhnliche Auer-Glühkörper, 2. Degea-Glühkörper, 3. Juwel-Auer-Glühkörper.

Brenn- stunden	Lichtstärke H.-K.			1 Gasverbrauch pro 1 H.-K.-Stunde		
	1	2	3	1	2	3
0	. 123	. 80,6	. 44	. 0,89	. 1,36	. 1,36
48	. 94	. 78,5	. 38	. 1,17	. 1,40	. 1,58
96	. 85	. 96,6	. 36	. 1,30	. 1,14	. 1,66
168	. 83	. 95,0	. 32,5	. 1,32	. 1,16	. 1,85
337	. 75,5	. 109,1	. 32,6	. 1,46	. 1,00	. 1,84
385	. 74,4	. 105,6	. 26	. 1,48	. 1,04	. 2,31

Die Brennkosten der Osmiumlampe von 32 H.-K. betragen pro 100 Kerzenstunden 9,4 Pf. — Nimmt man die Brenndauer eines Gasglühlichtstrumpfes zu 500 Std., die mittlere Helligkeit (nach vorstehenden Versuchen) zu 93,1 H.-K., den Gaspreis zu 20 Pf pro 1 cbm, so berechnen sich die Kosten für 100 Kerzenstunden, einschließlich den Glühkörperverbrauch, auf nur 2,75 Pf. Eine nicht unwesentliche Rolle bei der Ausnutzung der Gasenergie kommt der richtigen Einstellung des Gasverbrauches zu, und daher kann Verf. nicht dringend genug die Anwendung von Regulierdüsen anraten. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 7.)^γ

Beleuchtung d. Hamburger Zentral-Schlachthofes m. Milleniumlicht.

Von R. Steilberg.

Der Hamburger Schlachthof war bis vor Jahresfrist durch etwa 2000 offen brennende Gasflammen beleuchtet, entsprechend einer Gesamtlichtstärke von etwa 24000 H.-K. bei einem stündlichen Verbrauch von 220 cbm Gas (1 H.-K. durch 9,2 l Gas). Diese Beleuchtung genügte bei weitem nicht, zumal nicht für die Zwecke des Schlachtbetriebes und der Fleischschau, und es konnte auch durch eine Erneuerung bzw. Erweiterung des Rohrnetzes keine Besserung erzielt werden. — An Stelle der alten Brenner sind nun 600 Milleniumlichtbrenner (Preßgas) gesetzt worden, welche zusammen etwa 100000 H.-K. Licht spenden, bei einem Stundenverbrauch von nur 90 cbm Gas (1 H.-K. durch 0,9 l Gas). — Zur Erzeugung des Preßgases sind 7 Apparate von je 20 cbm stündlicher Leistung aufgestellt, deren jeder den Antrieb durch einen eigenen Elektromotor von 0,5 P.S. erhält. Der „Milleniumapparat“ selbst besteht aus doppeltwirkender Kolbenpumpe, Gassammler und automatischer Regulierungsvorrichtung, welche den Druck des den Lampen zugeführten Gases dauernd auf 1350 mm Wassersäule hält. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 7.)^γ

Über die günstigste

Temperatur zur Herstellung von Ölgas, welches mit Acetylen gemischt im komprimierten Zustande zur Verwendung kommt.

Von Walter Hempel.

Verf. hat seine Versuche in der von der sächsischen Eisenbahnverwaltung zur Verfügung gestellten Ölgasfabrikationsanlage mit Kompressoreinrichtung ausgeführt. Diese Versuche lehren, daß es zum Zwecke der Darstellung von Ölgas, welches mit Acetylen gemischt und komprimiert werden soll, das richtige ist, die Vergasung bei einer Temperatur von etwa 970° vorzunehmen, da man so aus der gleichen Ölmenge etwa 60 Proz. höhere Ausbeuten an Ölgas hat und trotzdem nach der Mischung mit Acetylen und Kompression auf 10 kg Druck auf 1 qcm noch ein Gas erhält, welches gleiche Lichtstärke mit dem bei niederen Temperaturen hergestellten Ölgase besitzt. Da die stündliche Produktion für jede Retorte gleichzeitig um etwa 36,6 Proz. zunimmt, so dürfte die durch die höhere Temperatur hervorgerufene

¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 43; Repert. 1900. 24, 59.

größere Abnutzung der Retorten reichlich aufgewogen werden durch die größeren Ausbeuten. (Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerfleißes 1903, 39.) β

Rohsaftreinigung.

Von Berkefeld.

Die 0,3—0,4-proz. koagulierbare Substanz des Diffusionsaftes wird aus diesem abgeschieden, indem man ihm im zweiten Vorwärmer 1 Vol.-Proz. 1-proz. schweflige Säure zusetzt, hierauf im dritten Vorwärmer auf 90° C. anwärmt (wesentlich!) und über Koksfilter filtriert; solcher Saft läßt sich mit der Hälfte der sonst üblichen Kalkmenge scheiden, liefert leicht verkochbare und gut krystallisierende Massen und ergibt nur 1,6 Proz. Melasse auf Rübe, statt 2,2 Proz. wie in den Vorjahren. (D. Zuckerind. 1903, 28, 57.)

Die Behandlung von Rohsäften mit schwefliger Säure ist an sich keineswegs neu und der Nachweis der Wirkung durch Vergleiche mit den Melassenmengen anderer Jahre nicht überzeugend. λ

Versuche über zweifache und dreifache Saturation.

Von K. Andrlík und Vl. Staněk.

Die Verf. haben schon einmal¹²⁾ darauf hingewiesen, daß der Schlamm aus der dritten Saturation nur geringe Mengen organischer Substanzen enthält. Da aber in den Kreisen der Praktiker nach bisherigen Erfahrungen die Meinung herrscht, daß die dritte Saturation zum Erzielen eines tadellosen Produktes und einer vollkommenen Arbeit unschätzbar ist, so haben die Verf., um die sich widersprechenden Meinungen in Einklang zu bringen, neue Laboratoriumsversuche mit einem und demselben Saft, bei welchem man den Effekt der Reinigung nach beiden Methoden bestimmt hat, angestellt. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man durch chemische Analyse keine merkliche Differenz weder bei den leichten, noch bei den schweren, nach beiden Methoden gereinigten Säften wahrnehmen kann. Die Füllmasse wurde nur ein wenig heller. Die Asche enthält bei der zweifachen Saturation bis dreimal so große Mengen Magnesia gegenüber der Asche von der dreifachen Saturation. Der größte Saturationseffekt wurde nicht durch die größte Menge Kalk erzielt. Es resultierte durchschnittlich 0,815 g Trockensubstanz auf 100 ccm Saft bei der zweifachen und 0,767 g bei der dreifachen Saturation. Die Menge der organischen Substanzen im Schlamme im ersteren Falle wurde zu 5,39, im zweiten zu 5,50 Proz. gefunden. Bei der dritten Saturation wurden auf 100 g Zucker 0,002—0,003 g organische Substanzen beseitigt; die Menge des Schlammes war 0,061 g auf 100 ccm Saft. (Listy cukrovarnické 1902, 21, 133.) β

Gräntzdörffers Kochverfahren.

Von Hahne.

In erster Hinsicht gestattet das Verfahren, ungereinigte Abläufe mit auf „Erstprodukt“ zu verkochen, ohne daß der Zucker dabei schlechter im Rendement wird (*von der Qualität ist nicht die Rede! D. Ref.*); in zweiter Linie ermöglicht es, unter Verwendung von Kohlensäure, die zweiten oder dritten Abläufe auf Korn zu kochen. Quantitative Angaben sind aber noch nach keiner Richtung hin möglich. (D. Zuckerind. 1903, 28, 58.)

Nach Gräntzdörffer selbst soll das Nachprodukt bei Krystallisation in der Luftleere schon binnen 24 Std. gewonnen werden, und zwar in gleich guter Qualität wie das Erstprodukt; Näheres bleibt abzuwarten. λ

Teilbarer Verdampf- und Koch-Apparat.

Von Greiner.

Verf. konstruierte einen kofferförmigen Apparat, aus beliebig vielen gleichen und aneinander zu setzenden Teilstücken bestehend, deren jedes eine entsprechend gestaltete, den Saftumlauf möglichst begünstigende Rohrkammer enthält. Ein Apparat dieser Art dürfte konstruktiv und fabrikativ vielerlei Vorteile bieten. (Centralbl. Zuckerind. 1902, 11, 367.) λ

Überreißen von Wasser über die barometrische Höhe hinaus.

Lippmann erörtert einen solchen in der Praxis vorgekommenen Fall an der Hand der Angaben von Weiß hinsichtlich des Verhältnisses zwischen den Dimensionen von Vakuum, Kondensator und Luftpumpe. Erhardt sieht die Hauptursache von Stauungen und Störungen in den Teller-Kondensatoren, die er durch Regenstrom-Kondensatoren zu ersetzen empfiehlt. Lwowski legt den Hauptwert auf genügend große Räume und Querschnitte in Kondensatoren und Leitungen und auf geeignete Anschlüsse der Luftpumpenrohre, die Störungen der Geschwindigkeiten der strömenden Luft- und Dampfmengen zu vermeiden gestatten. (D. Zuckerind. 1903, 28, 59.)

In dem von Lippmann erwähnten Falle traten aber nicht Stauungen von oben ein, sondern das Wasser wurde von unten hochgesaugt, bis zur völligen Leerung des Fallwasserkastens (über 14 m hoch). λ

Zuckerfabrikation in Österreich.

Diese Abhandlung, die als Begleitschreiben zu einer das Zuckersteuergesetz betreffenden Eingabe der Regierung überreicht wurde, enthält eine kurze historische Darstellung der Entwicklung der Industrie und macht auf viele interessante geschichtliche Einzelheiten aufmerksam. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903, 27, 229.) λ

¹²⁾ Listy cukrovarnické 1900, 105.

Praktische Zuckerfabrikation. Von Karlik. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1902, 27, 191.)

Einfluß des Lichtes auf Speisesirup. Von Stein. (Internat. Sugar Journ. 1903, 5, 6.)

Zuckerfabrikation auf den Leewards-Inseln. (Internat. Sugar Journ. 1903, 5, 17.)

Zuckerfabrikation in Hawaii. (Internat. Sugar Journ. 1903, 5, 24.)

Wasserzusatz bei der Mazeration des Rohres. Von Deerr. (Internat. Sugar Journ. 1903, 5, 35.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Über Auramin G.

Von R. Gnehm und R. G. Wright.

Der im Handel unter der Bezeichnung Auramin G bekannte Farbstoff wird durch Behandeln eines erhitzten Gemenges von *sym.*-Dimethyldiamidodi-*o*-tolylmethan, Schwefel, Salmiak und Kochsalz mit trockenem Ammoniakgas nach D. R. P. 67478 und amer. Pat. 488 430 von R. Gnehm und J. Schmid gewonnen. In der vorliegenden Arbeit werden beschrieben die Base des Auramin G und einige seiner Salze, das daraus hergestellte Dimethyldiamidodi-*o*-tolylketon und das entsprechende Hydrol, das Leukauramin und daraus hergestellte arylierte und Kondensationsprodukte, das Thiohydrol und Thioketon und die Produkte der Einwirkung von *p*-Nitrosphenyldiazoniumchlorid auf die Hydrole des Auramin G und Auramin O. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1903, 2, 1.) λ

Chemische Einwirkung des Lichtes auf die Färbungen.

Von D. Brownlie.

Die Arbeit sucht die Beziehungen zwischen Licht bzw. Verbleichen und chemischer Konstitution bei direkt färbenden Baumwollfarben vom Typus des Congo (Tetrazofarben) darzulegen und glaubt, das Verbleichen als Oxydationswirkung der Luft, abhängig von deren Feuchtigkeitsgehalt, betrachten zu müssen. Für das Verbleichen kommt die Konstitution der diazotierten Base (Benzidin, Tolidin, Anisidin) wenig in Betracht; sehr wichtig ist dagegen die Konstitution der damit gekuppelten Körper und die Stellung der Substituenten darin; z. B. werden die Farbstoffe aus 2,6,8-Amidonaphtholmonosulfosäure und 2,3,6,8-Amidonaphtholdisulfosäure als lichtecht im Vergleich zu den aus 1,8,3,6- und 1,8,2,4-Amidonaphtholdisulfosäure dargestellten bezeichnet. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1902, 18, 288.) λ

Über den Prozeß des Färbens.

Von A. Binz und G. Schroeter.

Wenn die vielfach angenommene Theorie, daß die Vereinigung von Farbstoffen mit der tierischen Faser als Salzbildung aufzufassen sei, den Tatsachen entspräche, so müßte die Affinität gefärbter Körper zu dem Fasermateriale eine Funktion ihrer salzbildenden Kraft sein. Zur Klärung der hierbei auftauchenden Fragen haben die Verf. versucht, saure Farbstoffe bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, basische dagegen bei Gegenwart von viel Salzsäure auf Wolle und Seide aufziehen zu lassen. Diese Versuche, die mit 1. Azobenzolsulfosäuren, 2. *p*-Oxyazobenzol, 3. *p*-Amidoazobenzol und *p*-Dimethylamidoazobenzol, 4. *m,m'*-Diamidoazobenzol und Tetramethyl-*m,m'*-diamidoazobenzol ausgeführt wurden, ergaben folgendes bemerkenswerte Resultat: Die Gruppen NH₂ und N(CH₃)₂ in meta-Stellung zur Azogruppe ebenso wie Sulfogruppen verleihen dem Chromogen Färbereigenschaften, die sich nur als lose Salzbildung kennzeichnen. Dagegen ist die tinktorielle Wirkung von OH, NH₂ und N(CH₃)₂ in para-Stellung eine durchaus andere. Sie läßt sich nicht dadurch aufheben, daß man den phenolartigen Farbstoff durch Alkali, noch den basischen durch Säure im Überschuß beschlagnahmt. — Die meisten, wenn nicht alle substantiven Seide- und Wollfarbstoffe kann man nun als Chinonabkömmlinge auffassen und zwar so, daß die normalen Phenol- und Amin-Formen in desmotropem Bildungswechsel mit den Chinon-Formen stehen. Nimmt man diese Struktur als Postulat für einen echten substantiven Seide- oder Wollfarbstoff an, so ist es begreiflich, daß bei Verschiebung der Amido- oder Hydroxylgruppe in einer Farbstoffmolekel aus der ortho- oder para-Stellung in die meta-Stellung zum Chromophor der spezifische Farbstoffcharakter verloren gehen und eine Substanz entstehen muß, die nur noch ähnlich den Sulfo- und Carbonsäuren der Chromogene durch Salzbildung auf der Faser zieht. Dagegen wird der durch die reaktionsfähige, desmotrope Chinonform veranlaßte Prozeß der sogenannten echten Färbung vielleicht als eine Kernkondensation zwischen Faser und Farbstoff aufzufassen sein, wozu dann als weiterer Faktor noch Salzbildung treten kann. Die Verf. wollen versuchen, diese Auffassung durch weitere Experimente zu stützen. (D. chem. Ges. Ber. 1902, 35, 4225.) β

Das Katechu und seine Gegner in der Baumwollfärberei.

Von C. Weingärtner.

Trotz geringerer Echtheit konnten die substantiven Baumwollbraune (Salzfarben) gegen das überaus echte Katechu in manchen Zweigen der Baumwollfärberei Aufnahme finden, weil sie überaus einfach zu färben sind, und die gefärbte Faser weich und spinnfähig erhalten. Die Vorzüge

dieser braunen Farbstoffe besitzen auch die braunen Sulfinfarbstoffe, sind aber daneben durch gute Echtheit, insbesondere gegen Wäsche, Licht und Säuren ausgezeichnet, zumal wenn sie mit Kupfervitriol nachbehandelt werden. Die bekanntesten braunen Sulfinfarbstoffe werden in einer größeren Tabelle mit Katechu in bezug auf Echtheit verglichen. (Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1903. 23, 70.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Metallurgie des Titans.

Von Auguste J. Rossi.

Titaneisenerze enthalten von 5—40 Proz., meist 10—20 Proz. Titansäure; sie kommen in großen Massen in Schweden, Norwegen, Kanada, in den Adirondacks (N. Y.), in North Carolina und anderen Staaten von Nordamerika vor. Die Erze sind meist frei von Phosphor und Schwefel. Der Eisengehalt wechselt zwischen 35 und 65 Proz. und beträgt meist 50—55 Proz. Die Erze eignen sich vorzüglich zur Erzeugung von Roheisen für Martin- und Bessemerstahl. Die Annahme, daß Titansäure schon in geringen Mengen Hochofenschlacke dickflüssig mache, hat sich als ein Irrtum erwiesen. In Andirondack wurden 20 Jahre lang Erze verschmolzen, deren Schlacken 25—35 Proz. Titansäure enthielten, ebenso fielen in England in Norton-on-Tyne Schlacken mit 36 Proz. Titansäure. Verf. verschmolz zu Buffalo Titanerze und erhielt vollkommen flüssige Schlacken mit 32 Proz. Wenn irgendwo Übelstände beim Verschmelzen eingetreten sind, so sind sie jedenfalls auf übermäßigen Kalkzuschlag zurückzuführen, da die Erze arm an Kieselsäure sind, und Kalktitanat sehr schwer schmelzbar ist, umgekehrt schmilzt ein Kalksilicotitanat so leicht wie Hochofenschlacke. Verf. bespricht die roten Cyan-Stickstoff-Titan-Ansätze. Nimmt man an Stelle von Kalkstein Dolomit als Zuschlag, so erzielt man leicht flüssige, gute Schlacken. Eisen aus solchen Erzen enthält 0,11—0,13 Proz. Silicium, 1,86—3,50 Proz. Kohlenstoff. Der Bruch ist stahlähnlich. Verf. bespricht die Zunahme der Festigkeit von Eisen durch Zusatz wechselnder Mengen titanhaltigen Eisens. Roheisen enthält nicht mehr als 0,05 Proz., meist nur 0,01 Proz. Titan. Titan ist im Roheisen als Carbide oder in Verbindung mit Kohlenstoff und Stickstoff enthalten. Verf. bespricht Moissans Versuche zur Erzeugung metallischen Titans im elektrischen Ofen und die von ihm hergestellten Titaneisenlegierungen mit 10—75 Proz. Titan, deren Eigenschaften, Herstellungsweise und die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Gußeisen und Stahl durch Zusatz von solchen Titanlegierungen. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng.)

Cyanidbehandlung

von Konzentraten mittels Perkolation in Choukpatat.

Von C. M. Wright.

Die Konzentrate von Choukpatat in Burma bestehen aus 30 bis 40 Proz. Sulfiden und 60—70 Proz. groben Sanden. Die Sulfide wieder setzen sich zusammen aus etwa 95 Proz. Pyrit und 5 Proz. Franklinit, Bleiglanz, Kupferkies. Hiervon enthält der Franklinit 210 g und mehr Gold auf 1 t, der Bleiglanz ist fast goldfrei, Eisen- und Kupferkies enthält 0,9—60 g. Die Behandlung ist sehr einfach: zunächst nimmt man eine alkalische Waschung vor oder eine solche mit Wasser allein, dann folgt eine 0,1—0,12-proz. Cyanidlauge und neun weitere Laugen mit 0,3 Proz. Cyankalium. Zum Schluß wird noch mit einer 0,25-proz., dann mit einer 0,07-proz. Lösung gelaugt und mit Wasser nachgewaschen. Dauer der Behandlung 24 Tage, Extraktion 84 Proz. Die Ausfällung geschieht in Zinkkästen, die monatlich nur einmal aufgearbeitet werden. Die Reduktionskosten sind hoch. Die Schlämme unter 30 Maschen (Sieb) enthalten gleichviel Gold und Silber, die über 30 Maschen kein Silber, aber viel Kupfer, so daß bei Beginn alles Zink einen Kupferüberzug bekommt. Trockne Schlämme, mit Borax eingeschmolzen, geben nur ein Metall, welches $\frac{100}{1000}$ fein ist, keinesfalls ging die Feinheit über 275. Nach einer vom Verf. eingeführten Säurebehandlung der Schlämme werden letztere mit Borax, Soda, Sand und Salpeter eingeschmolzen und ergeben jetzt Metall von 500—600 Feinheit. Die Kosten der Behandlung der Konzentrate belaufen sich auf 12,30 M für 1 t. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 817.)

Die Behandlung kupferhaltiger Golderze mit Cyankalium.

Von Louis Janin.

Zur Verarbeitung kupferhaltiger Golderze gibt es bis jetzt drei verschiedene Verfahren, die alle darauf hinauskommen, das Kupfer ganz oder teilweise zu entfernen, um so den Cyanidverbrauch einzuschränken. Die erste Methode besteht in einer Laugerei mit Schwefelsäure vor der Cyanidbehandlung, die 2. ist das Verfahren von Scrymgeour, welcher Kupferminerale in einer Lösung von Kaliumcuprocyanid, die kein freies Cyankalium enthält, auflöst; die 3. Methode benutzt nach Bertram Hunt eine ammoniakalische Cyanidlösung zur Laugerei. Das erstgenannte Verfahren der vorhergehenden Schwefelsäurelaugerei ist ziemlich teuer, da nach der Säurelaugerei neutralisiert werden muß und zwar mit Atznatron, da Kalk nicht zu gebrauchen ist. Der Schwefelsäureverbrauch ist groß bei kalk- und magnesiumhaltigen Erzen, ebenso bei

kieselsäurereichen. Der Prozeß muß in 3 Teilen ausgeführt werden: Säurebehandlung, Neutralisation, Cyanidbehandlung. — Scrymgeour stellt seine Cuprocyanidlösung durch Kochen von Kupfererz mit verdünnter Cyanidlösung her, der Überschuß des Kupfers wird elektrolitisch wieder entfernt. Die Lösung ist dann fertig zum Gebrauch. Am einfachsten ist die Huntsche Methode, hier wird Cyankalium und Ammoniak in derselben Lösung verwendet. Cyanide von Gold, Silber und Kupfer sind löslich in Ammoniak. Bei Behandlung kupferhaltiger Golderze wechselt der Ammoniakgehalt je nach dem Gehalte und der Verbindungsform des Kupfers. Für die Comstock-Tailings (die schon der Pfannenamalgamation unterworfen waren), welche Kupfer als Oxyd enthalten, benutzt man eine Lösung mit 0,4 Proz. Ammoniak und 0,05 Proz. Cyankalium. Hierdurch wird im günstigsten Falle alles Gold und 85,9 Proz. des Silbers aus den Tailings gewonnen, im ungünstigsten über 85 Proz. des Goldes. Gewöhnlich nimmt man die Lösungen nicht so stark wie angegeben. In Dale, San Bernardino County, wird ein komplexes Erz mit ebensoviel Ammoniumchlorid behandelt, wie in Comstock mit freiem Ammoniak. Dieses Erz enthält Bleicarbonat, Pyrit und Kupfer als Silicat. Der ursprüngliche Cyanidverlust betrug 7—8 Pfd. auf 1 t, nach Verwendung einer Lösung von 0,3 Proz. Ammoniumchlorid und 0,15 Proz. Cyankalium zum Laugen ist der Cyanidverbrauch auf 1 Pfd. heruntergegangen. Vorher setzt man etwas gebrannten Kalk zum Erz. Die Laugerei dauert jedesmal 12 Std., im ganzen 6 Tage. In Dale benutzt man Zink zum Ausfällen des Goldes, was keine Schwierigkeiten bietet. Verf. bespricht die Verwendung der Elektrolyse zur Ausfällung unter Benutzung von Aluminiumkathoden und Bleisuperoxydanoden. Der Huntsche Prozeß verdient hinsichtlich Einfachheit und Billigkeit vor den anderen den Vorzug. Erze, die sonst nicht verarbeitbar sind, lassen sich damit verarbeiten, namentlich auch kalkhaltige Erze, die Höhe des Kupfergehaltes ist gleichgültig. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 816.)

Muffelofen für Holzheizung. Von L. Janin. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 810.)

Neue Schmelzanlage zu Salida, Colorado. Von Etienne Ritter. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 813.)

Das Goldfeld von Ost-Ontario. Von Willet Miller. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 850.)

Separation der Kohle nach dem Verfahren von François Allard. Von Friedr. Esser. (Glückauf 1902. 38, 1171.)

Die Kohlenwäscherei am Dreifaltigkeitsschachte in Polnisch-Ostrau. Von Hugo Höfer. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 677.)

Die Kohlenfelder Nordamerikas. Von Ed. Lozé. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. 50, 699.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Elektrochemische Polarisierung.

Von John W. Langley.

Verf. bemüht sich zu zeigen, daß die Polarisierung an den Elektroden, d. h. die gegen elektromotorische Kraft abhängig ist von der Steigerung der elektromotorischen Kraft des elektrolysierenden Stromes. Er läßt bei verschiedenen Versuchen den elektrolysierenden Strom langsam ansteigen und mißt in bestimmten Intervallen den Polarisationsstrom. Bei 10 Proz. Kaliumsulfatlösung wurde der Polarisationsstrom bei 2,446 V. konstant, bei $\frac{2}{3}$ -Schwefelsäure bei 1,8 V., in 10 Proz. Kaliumchlorid bei 2,1 V. Er untersuchte auch geschmolzene Elektrolyte und fand bei Tonerde in Kryolith bei 1010° C. 1,21 V., in Kochsalz bei 900° 2,1 V., in Kaliumchlorid bei 825° 2,98 V. Er schließt, daß die Polarisierung auf chemische Umwandlung und nicht auf Ohmschen Widerstand zurückzuführen sei. Das Maximum der Polarisierung werde erreicht, wenn die ganze Oberfläche der Elektrode von den umgeänderten Produkten bis zur Tiefe des Radius der Molekularanziehung überdeckt sei. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 255.)

Zu den Mitteilungen des Herrn Kurt Arndt über die Gewinnung metallischen Calciums.¹³⁾

Von W. Borchers und L. Stockem.

Die Verf. machen gegenüber der Verfahrensweise, nach der Arndt¹⁴⁾ und Ruff und Pluto¹⁵⁾ metallisches Calcium dargestellt haben, geltend, daß nach ihren Untersuchungen sich das Calcium oberhalb seiner Schmelztemperatur in geschmolzenem Calciumchlorid unter Bildung von Calciumchlorür, welches an der Anode leicht wieder in Calciumchlorid übergeführt wird, auflöst. Da nun in den Apparaten der genannten Forscher das Calcium während der Elektrolyse oberhalb seines Schmelzpunktes mit einem großen Überschuß von Calciumchlorid in Verbindung gewesen sei, so bestreiten die Verf., daß jene günstigeren Resultate erhalten haben. (Ztschr. Elektrochem. 1902. 8, 938.)

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 292.

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 335.

¹⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 3612; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 338.

Beitrag zur Elektrochemie der Baryumverbindungen.

Von Max H. Haff.

Bei dem von der United Barium Co. ausgeführten Prozesse erzeugt man Baryumhydroxydlösungen, aus denen krystallinisches Baryumhydroxyd zur Ausscheidung gebracht wird. Verf. gibt einige Tabellen über das spezifische Gewicht von Baryumhydroxydlösungen bei verschiedenen Gehalten, die Gefrierpunkte dieser Lösungen und zwei graphische Darstellungen. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 267.*) *u*

Trennung von Nickel und Kupfer.

Von C. P. Townsend.

Nach einer Mitteilung von Browne zerlegt die Canadian Copper Co. zu Cleveland Legierungen von Kupfer und Nickel dadurch in ihre Bestandteile, daß sie die von Schwefel befreiten zum Teil körnt, zum Teil in Anodenform gießt. Den gekörnten Teil setzt sie dann in besonders dazu hergestellten Türmen der gleichzeitigen Wirkung von Chlor und Kochsalzlösung aus, von denen jenes die Chloride der beiden Metalle bildet, dieses die gebildeten fortwährend löst, zu welchem Zwecke sie in stetiger Bewegung erhalten wird. Die Lösung der Chloride wird dann mit den KupfERNickelanoden elektrolysiert und so alles Kupfer ausgefällt. Die zurückbleibende Nickellösung wird nunmehr gereinigt, konzentriert und zwischen unlöslichen Elektroden abermals der Elektrolyse ausgesetzt, wobei das entwickelte Chlor aufgefangen und in die Türme geleitet wird. (*Electr. World and Eng. 1902. 40, 962.*) *d*

Sich selbst bildende**Trennungsschicht in einer Nickelperoxyd-Sammlerzelle.**

Von A. L. Marsh.

Wie bei den Trockenzellen werden die Elektroden der in der Überschrift genannten Sammlerzelle zu einem zusammenhängenden Körper vereinigt. Seine äußere Hülle bildet ein durchlöcheretes, innen mit schwammigem Cadmium überzogenes Eisenblech, während den Kern ein Nickeldrahtnetz ausmacht, das von jenem durch Kautschukstücke getrennt gehalten wird. Der Zwischenraum zwischen Kern und Hülle wird mit Nickeloxydhydrat ausgefüllt. In 20-proz. Kalilauge gebracht, nimmt das Hydrat an Volumen zu und wird dadurch fest gegen das Cadmium gepreßt. An der Berührungsfläche wird es zu Nickelhydroxydul reduziert, und dieses bildet dann die Trennungsschicht zwischen den Elektroden. Einen Hauptvorteil seiner Zelle sieht Verf. in dem Umstande, daß ihre Teile fest miteinander verbunden sind und dadurch leicht repariert werden können. Haben sie auch den Mangel, daß bei Überladung ihre aktive Masse infolge der Wasserzersetzung trocken wird, so glaubt er doch, daß sie mit Vorteil anstatt der bisher üblichen Trockensammler zu verwenden seien. (*Electr. World and Engin. 1902. 40, 942.*) *d*

Erste Drehstrom-Kraftübertragung in Europa mit 30 000 V.

Von H. Behn-Eschenburg.

Die Arbeitsübertragung der Maschinenfabrik Örlikon von Hochfelden nach Örlikon ist von 1891—1900 mit Drehstrom von 15000 V. Spannung betrieben worden. Um Erfahrungsmaterial zu erhalten, welches eine Installation und einen Betrieb mit 30 000 V. mit der vollen praktischen Sicherheit unternehmen und garantieren zu können erlaubt, ist sie 1900 für die höhere Spannung umgeändert worden, und es ist der Zweck der vorliegenden Mitteilung, die Ergebnisse des nunmehr zweijährigen Betriebes vorzuführen. Es besteht die Absicht, die Spannung noch auf 50 000 V. zu steigern, da die gemachten Erfahrungen sehr zufriedenstellend waren. Die Leitung war mit Hörnerblitzableitern von Siemens & Halske ausgerüstet, die ihre Schuldigkeit in vollem Maße taten, obwohl in jedem Jahre der Blitz etwa 50 mal die Leitung trifft. Eine Telephonleitung ist an den Masten, die die Leitungsdrähte tragen, befestigt, doch sind die Drähte zwanzigmal gekreuzt, und so ist eine telephonische Verständigung ohne Schwierigkeit möglich. Besondere Sorgfalt ist auf die Transformatoren verwendet, auch sie haben sich gut bewährt. Der Energieverlust durch die Leitung hing vom Wetter ab. Wie man in Amerika auch beobachtet hat, war er am größten bei Schneefall mit feinen Flocken über 0°. (*Österr. Ztschr. Elektrochem. 1902. 20, 633, 649.*) *d*

Theorie und Praxis eines elektrischen Kalorimeters für strömende Flüssigkeiten. Von H. T. Barnes. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 197.*)

Eine Einheit der Elektrizitätsmenge für thermochemische Berechnungen. Von Alfred H. Cowles. (*Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 207.*)

16. Photochemie. Photographie.**Über die Verwendung des Trioxymethylens in der Photographie.**

Von A. und L. Lumière und Seyewetz.

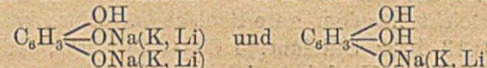
Die Versuche der Verf. haben gezeigt, daß das Trioxymethylen in Gegenwart von Natriumsulfit die kohlensauren oder Ätzalkalien bei der Darstellung verschiedener Phenolentwickler vorteilhaft ersetzen kann. Die Vorteile, welche das Gemisch aus Trioxymethylen und Alkalisulfit vor dem Alaun bei der Tönung zeigt, sind folgende: 1. Das Gemisch reagiert alkalisch, und es findet keine Zersetzung des Natriumhyposulfites wie bei sauren Tonbädern statt. Führt man es in die Tonfixierbäder

ein, so bringt es keinen Niederschlag von Schwefel hervor. Diese Eigenschaft gestattet die Darstellung von Trioxymethylen enthaltenden Tonfixierbädern in der Kälte, während mit Alaun die Darstellung bei Kochtemperatur geschehen muß, um den reichlich entstehenden Schwefelniederschlag zu entfernen. 2. Die Tonfixierbäder bleiben auf unbestimmte Zeit klar, während sie sich bei Verwendung von Alaun beständig trüben. 3. Wenn man die Abzüge auf Papier, wenn sie aus dem Tonfixierbade oder Fixierbade kommen, mit einer Alaunlösung behandelt, um die Gelatineschicht gegen die Einwirkung von heißem Wasser widerstandsfähig zu machen, so kann mitten in der mit Natriumhyposulfit durchtränkten Gelatine ein Schwefelniederschlag entstehen. Mit dem Trioxymethylen erzielt man das Unlöslichwerden der Gelatineschicht, ohne daß man das Ausfallen von Schwefel zu befürchten hat. 4. Endlich ist bekannt, daß die saure Reaktion des Alauns, welche schließlich die Gelatineschicht durchdringt, schädlich für die Erhaltung des Bildes ist, wenn jede Spur Natriumhyposulfit nicht sorgfältig beseitigt ist. Diese Schädigung ist weniger zu befürchten mit Trioxymethylen infolge der alkalischen Reaktion von wässrigen Lösungen dieser Substanz. (*Rev. génér. Chim. pure et appl. 1903. 6, 11.*) *f*

Über Pyrogallol-Entwickler mit ätzenden Alkalien.

Von E. Valenta.

Es ist bekannt, daß es nicht möglich ist, Pyrogallol-Entwickler mit einem Überschuß von ätzenden Alkalien herzustellen, da diese Flüssigkeiten an der Luft sehr rasch dunkelbraun werden und beim Entwickeln das Bild völlig verschleiern. Jedenfalls werden bei Überschuß von ätzenden Alkalien die Triphenolate des Pyrogallols gebildet, welche außerordentlich leicht zersetzbar sind. Außer den Triphenolaten müssen aber noch Di- und Monophenolate bestehen, je nachdem in zwei oder nur einer Hydroxylgruppe der Wasserstoff durch das betr. Alkalimetall ersetzt wurde:



Um zu entscheiden, ob diese Phenolate ebenso leicht zersetzlich und unbrauchbar zur Herstellung von Entwicklern seien wie das Trialkaliphenolat, stellte Verf. eine Reihe von Versuchen an, welche das überraschende Resultat ergaben, daß mit ätzenden Alkalien, wenn man dieselben nur in jener Menge, welche zur Bildung des Monoalkaliphenolates notwendig ist, der Pyrogallol-Sulfitlösung zusetzt, fast farblose, gut wirkende Entwickler erzielt werden, welche (mit Ausnahme des Lithiumentwicklers) weit rapider als Pyrogallol-Soda wirken. Von den Dialkaliphenolaten erwies sich nur das Lithiumphenolat als brauchbar; die Trialkaliphenolate gaben durchweg unbrauchbare Resultate. Die mit den Phenolatenentwicklern erzeugten Negative zeigen gute Gradation. Für praktische Zwecke ist die folgende Vorschrift zu empfehlen: A. Krystall. Natriumsulfit 160 g, Wasser 500 ccm, Pyrogallol 25 g; das Ganze ist mit Wasser auf 1 l aufzufüllen; B. Ätzkali 11,5 g (oder Ätznatron 8 g), in 1 l Wasser gelöst. Man mischt kurz vor dem Gebrauch: 1 Teil A, 1 Teil B, 1 Teil Wasser. (*Phot. Korr. 1902. 39, 703.*) *f*

Weitere Untersuchungen über die chemischen Sensibilisatoren.

Von Lüppe-Cramer.

Verf. hat seine Versuche mit Körpern, die man zu den Sensibilisatoren rechnet oder rechnen kann¹⁶⁾, weiter ausgedehnt und konstatieren müssen, daß die meisten Körper, welche man wegen ihrer Fähigkeit, Halogen zu binden, zu den Sensibilisatoren im Sinne H. W. Vogels rechnen muß, gerade im Gegenteil die Empfindlichkeit nicht unerheblich herabsetzen, in keiner Weise aber erhöhen. Die Untersuchungen ergaben ferner die wichtige Tatsache, daß die Theorie der chemischen Sensibilisatoren an sich zwar nicht falsch ist, daß sie aber keine Anwendung auf die Entstehung des latenten Bildes finden kann, weil hierbei eine Halogenabspaltung nicht nur nebensächlich, sondern anscheinend sogar störend für den Vorgang ist. Beim direkten Schwärzen des Bromsilbers im Lichte wirken die vom Verf. untersuchten Körper: Lösungen von Silbernitrat, Natriumnitrit, Sulfit, Ammoniak, Eisenvitriol, Hydrochinon, Metol, Pyrogallol, Ferrocyanalkalium, Tannin, als Sensibilisatoren; indem sie das bei längerer Belichtung frei werdende Brom binden, dadurch anscheinend die Umkehrung des Prozesses hindern und weitere Bromsilberteile zum Zerfall wieder bereit machen. Da aber diese „Sensibilisatoren“ bei der Entstehung des normalen latenten Bildes die Empfindlichkeit erheblich herabsetzen, so beweist dies, daß die auch bei kurzer Belichtung eintretende Bromabspaltung für den Eintritt der Reduzierbarkeit des Bromsilbers mindestens irrelevant ist. Ein praktischer Versuch, bei welchem eine Trockenplatte zur Hälfte mit Wasser, zur anderen Hälfte mit 4-proz. Natriumnitritlösung benetzt und übermäßig lange (solarisierend) in der Camera belichtet wurde, ergab, daß die durch den Sensibilisator (Nitrit) beförderte Bromabspaltung nicht das Entstehen des latenten Bildes und auch nicht die Solarisation beschleunigt, sondern den ersteren Vorgang verzögert und den letzteren anscheinend ganz verhindert. Die vorhergehend beschriebenen Versuche¹⁷⁾ erhalten hierdurch wieder eine neue Bestätigung. (*Phot. Korr. 1903. 40, 25.*) *f*

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 16.¹⁷⁾ Zum Rätsel der Solarisation. Anwendung der Photobromidreaktion. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 16.