

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 21. Februar 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 15.)

No. 3. 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.

### Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids (Dissoziationskatalyse).

Von Otto Ruff.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage nach der Ursache der beschleunigenden Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Reaktion:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{S} = \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$ . Sie ergab folgendes: 1. Aluminiumchlorid geht mit Sulfurylchlorid eine bei Temperaturen bis etwa  $120^\circ$  umkehrbare Reaktion ein, nach dem Schema:  $\text{AlCl}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ . 2. Die dabei entstehende Verbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$  dissoziiert in Sulfurylchloridlösung wieder nach dem Schema  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + \text{SO}_2$ . 3. Das Resultat beider Reaktionen ist dementsprechend das gleichzeitige Auftreten von Chlor und Schwefeldioxyd, eine Erscheinung, welche als Vermehrung des Dissoziationsgrades des Sulfurylchlorids bezeichnet werden kann. 4. Die verstärkte chlorierende Wirkung des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ist infolge dieser Bildung von freiem Chlor leicht verständlich. 5. Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids gehört demnach nicht zu den „rein katalytischen“, da der Katalysator sich „am Gleichgewichte mit beteiligt“; sie zeigt aber auch wesentliche Unterschiede von den bisher untersuchten „Übertragungskatalysen“. 6. Verf. schlägt deshalb vor, alle diejenigen Katalysen, welche sich auf eine Vermehrung des Dissoziationsgrades einer der reagierenden Substanzen zurückführen lassen, unter dem Namen „Dissoziationskatalysen“ zusammenzufassen und diese den „Übertragungskatalysen“ an die Seite zu stellen oder als besondere Gruppe unterzuordnen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4453.)  $\beta$

### Über kolloidale Hydroxyde.

Von Wilhelm Biltz.

Da man bei der Darstellung von Kolloiden Flüssigkeiten vermeidet, welche Elektrolyte mit großer ausfällender Kraft enthalten, so schien es dem Verf. zur Darstellung kolloidaler Metallhydroxyde vorteilhaft, von den Metallnitraten auszugehen und diese durch Hydrolyse zu zerlegen. Die Lösung der Metallnitrats wird in einen Dialysator (Kühnesche Pergamentschläuche) gebracht und unter dreimaligem täglichen Wechsel des Außenwassers so lange sich selbst überlassen, bis das Außenwasser keine Salpetersäurereaktion mehr zeigt. Die Vorteile der Methode beruhen einmal darin, daß es möglich ist, unmittelbar aus Salzen die Kolloide zu gewinnen, und ferner gelingt es, Kolloide zu erhalten, welche bisher unzugänglich waren, z. B. kolloidales Zirkoniumhydroxyd. Als Nachteil der Methode ist zu bezeichnen, daß die Kolloide besonders in konzentrierten Lösungen nie absolut frei von Nitraten sind. — Eine kolloidale Lösung von Chromhydroxyd wurde durch 8-tägige Dialyse einer ziemlich konzentrierten Lösung von käuflichem Chromnitrat in Wasser als eine dunkelgrüne, klare Flüssigkeit erhalten. Eisenhydroxydhydrosol wurde in derselben Weise durch Dialyse einer möglichst von Säure befreiten Lösung von Eisen in Salpetersäure gewonnen. Das Hydrosol bildet eine im durchfallenden Lichte klare braunrote, im auffallenden Lichte in dicker Schicht schwach getrübe Flüssigkeit. Stannhydroxydhydrosol bildet sich aus einer Lösung von 5 g Zinnchlorid in 50 ccm Wasser, welche durch Fällen mit der äquivalenten, in 50 ccm Wasser gelösten Menge Bleinitrat von Chlor-Ionen möglichst befreit und auf das doppelte Volumen verdünnt war. Die unverdünnte Lösung gelatiniert im Dialysator. — Aluminiumhydroxydhydrosol kann, allerdings nur in sehr großer Verdünnung, erhalten werden, wenn man die aus 2,5 g Aluminiumchlorid erhaltene Menge von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure löst, den Überschuß der Säure entfernt und die auf 100 ccm verdünnte Lösung dialysiert. Die Hauptmenge des Salzes geht durch die Membran. — Wismuthydroxydhydrosol wird durch 3-tägige Dialyse einer Lösung von 3 g reinem Bismutum subnitricum des Handels in 5 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser erhalten. Die Lösung ist im durchfallenden Lichte ganz schwach opalisierend. Dampf man die Lösung auf dem Wasserbade in einer Glasschale zur Trockne, so erhält man eine glänzende, lackartige Haut des Kolloides. — Von den Hydroxyden der seltenen Erdmetalle hat Verf. das Cerhydroxyd und das Thoriumhydroxyd, sowie das den Erden nahe stehende

Zirkoniumhydroxyd in kolloidaler Form erhalten, das Cerhydroxydhydrosol auch in festem Zustande. Verf. beschreibt diese Kolloide näher. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4431.)  $\beta$

### Mensuren, Mischzylinder usw. aus Glas mit unverwischbarer Einteilung.

Bei den geätzten Meß- und Mischgefäßen aus Glas wird die Ablesung des Inhaltes dadurch erschwert, daß die Marken vielfach verwischen. Nach einem neuen Verfahren der Firma Wachenfeld & Schwarzschild, Cassel, wird die tief eingätzte Einteilung mit einer säurebeständigen farbigen Emaille eingerieben, und die der Einteilung gegenüber liegende Seite des Zylinders wird mit einem andersfarbigen Emaillestreifen versehen. Die Emaille, im Muffelofen eingebrannt, ist unverwischbar und die Einteilung leicht abzulesen. Die Vorrichtung ist unter D. R. G. M. 190 190 gesetzlich geschützt.  $c$

Über radioaktive Stoffe. Von W. Marckwald. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 11.)

Ein Einwand gegen die geläufige Erklärung der optischen Inaktivität der Mesoweinsäure. Von L. Marchlewski. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4344.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien.

Von F. Foerster und K. Gyr.

Nachdem die Arbeit zusammengestellt hat, was bisher von der Einwirkung des Jodes auf kaustische Alkalien bekannt war, wendet sie sich zur experimentellen Prüfung der von Förster und Müller gegebenen Theorie der Einwirkung von Halogenen auf Alkalien<sup>1)</sup> und sucht festzustellen, ob diese mit den Tatsachen im Einklang ist, und inwieweit die Lehre vom chemischen Gleichgewichte für das Verständnis dieses Erscheinungsgebietes sich als nützlich erweist, wenn auch von der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die in Betracht kommenden Vorgänge noch abgesehen wird. Sie kommt zu folgenden Ergebnissen: Bei der Einwirkung von Jod und Alkali wird zunächst nur Hypojoditsauerstoff gebildet, und es kommt dabei zu einem Gleichgewichte im Sinne der Gleichung:  $\text{J}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{HOJ} + \text{J}'$ . Ist Alkali im Überschuß vorhanden, so setzt sich die unterjodige Säure ins Gleichgewicht mit dem Hyposulfit, nämlich  $\text{HOJ} + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{JO}' + \text{H}_2\text{O}$ . Doch sind auch in alkalischer Lösung die Hypojodite in nicht unbedeutender Menge hydrolytisch gespalten. Gelöste Hypojodite erweisen sich aber als nicht beständig, sondern gehen mit der Zeit in Jodat über, und zwar verläuft dessen Bildung so, als ob sie durch die Einwirkung der freien unterjodigen Säure auf das Hypojodit nach der Gleichung  $2\text{HOJ} + \text{MJO} = \text{MJO}_3 + 2\text{HJ}$  erfolgte. Die Jodatbildung geht aber mit sehr viel größerer Geschwindigkeit als die Chloratbildung vor sich und wird durch Erhöhung der Temperatur, der Jodidkonzentration und der Verminderung des Alkaligehaltes durch die Lösung beschleunigt. Bei der Einwirkung neutraler Oxydationsmittel auf Jodkaliumlösungen ist stets zu beachten, daß dabei neben freiem Jod auch Alkali, mithin auch Hypojoditsauerstoff entstehen muß. — In einem Nachtrage machen die Verf. noch darauf aufmerksam, daß Garzarolli-Thurnlackh<sup>2)</sup> bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösungen das Auftreten von Kaliumhydroxyd und Kaliumhypojodit neben freiem Jod nachgewiesen hat, deren Entstehung sie aus theoretischen Gründen forderten, wenn Ozon in neutrale Jodkaliumlösung geleitet wird. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 1, 75.)  $d$

### Tellur-Kupfer.

Von W. E. Ford.

Durch T. A. Rickard wurde ein neues Mineral bekannt, welches Tellur und Kupfer enthält. Es kommt in der Guten Hoffnungs-Grube zu Vulcan, Colorado, vor in einem Pyritgange, welcher auch größere Mengen gediegenen Tellurs führt. Das neue Mineral, vom Verf. Rickardit getauft, ist meist mit Tellur verwachsen. Die Analyse ergab im Mittel 40,74 Proz. Kupfer und 59,21 Proz. Tellur. Das Verhältnis von Kupfer zu Tellur ist demnach 4:3, das Mineral hat also die Formel  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ .

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 14.

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 1901. 22, 955.

Eine solche Verbindung stellt gleichzeitig einen neuen Typus einer Tellurverbindung vor. Verf. nimmt an, daß das Mineral aus 1 Mol. Cuprotellurid und 2 Mol. Cupritellurid bestehe, also die Formel  $Cu_2Te \cdot 2CuTe$  habe. Das Mineral ist auch auf dem Bruch rot, hat die Härte 3,5 und das spez. Gewicht 7,54. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 113.) u

### Über Uran.

Von G. Kroupa.

Die Uranerzgewinnung in Nordamerika nimmt einen raschen Aufschwung, das Handelszentrum für Uranerze ist Denver (Colorado). Die Anfang der 70er Jahre entdeckten Lagerstätten in Russel-Gulch, Gilpin County, waren nicht ertragsfähig genug. Von größerer Wichtigkeit sind die Carnotitlager in San Miguel, Montrose and Dolores Counties, Colorado. Der Carnotit kommt in Nestern im Sandstein vor; der Sandstein hält durchschnittlich 2—3 Proz.  $U_3O_8$ . Das Mineral selbst enthält große Mengen Vanadium; man glaubt, es mit einem Uranylkaliumvanadat zu tun zu haben. Gegenwärtig wird in 4 Distrikten gearbeitet. In Hydraulic und McIntyre Canon besteht eine große Einrichtung zur Laugung der Sandsteine. Verf. bespricht dann analytische Trennungsmethoden von Kern, sowie von Kollock und Smith; ferner die Darstellung von „rotem Uran“, einem komplexen Kaliumsulfuranat, durch Kohlschütter, wobei erwähnt wird, daß vor 6 Jahren A. Seifert, Joachimsthal, ebenfalls ein „Uranrot“ hergestellt habe. Die weiteren Angaben betreffen die Herstellung des Metalles, des Carbides und die Verwendung des letzteren. (Österr. Ztschr. Berg. u. Hüttenw. 1903. 51, 6.) u

### Über Thallioxalate.

Von W. O. Rabe und H. Steinmetz.

Trotz vieler Versuche ist es den Verf. bis jetzt noch nicht gelungen, ein normales Thallioxalat darzustellen; das Thallium scheint sich in diesem Verhalten den anderen 3-wertigen Elementen (Chrom, Aluminium) zu nähern. Beim Thallium erhielten die Verf. immer nur saure Oxalate:  $Tl(CO_2)_4H$ ,  $3H_2O$  und  $Tl(CO_2)_4H$ ,  $4H_2O$ , sowie  $Tl(CO_2)_5H_2 \cdot 3H_2O$ . Weiter wurde dargestellt ein Körper von der Zusammensetzung  $Tl_2(CO_2)_4$ ,  $3H_2O$ , der als Thallosalz einer Thallioxalsäure aufzufassen ist. Auch Ammoniumsalze wurden erhalten, nämlich  $Tl(CO_2)_3(NH_4) \cdot (NH_3)_2$  und das normale Salz  $Tl(CO_2)_4NH_4$ . Von Pyridinsalzen gelang bisher nur die Darstellung von  $Tl(CO_2)_4HPy$ , ferner noch von  $Tl(CO_2)_6 \cdot (HPy)_3$ , welcher Körper als ein Derivat eines dreifach sauren Thallioxalates angesehen werden muß. Durch Austausch von Pyridin gegen Ammoniak erhält man daraus einen kristallinen Körper von der Formel  $Tl(CO_2)_6(NH_4)_3$ . — Die Oxalate des 3-wertigen Thalliums zeigen also dieselben Typen, wie man sie bei seinen Halogenverbindungen kennt:  $TlX_4M$  und  $TlX_6M_3$ . Das Oxalat mit 5 Kohlen säuregruppen entspricht wahrscheinlich dem Typus  $TlX_5M_2$ . Neu für das Thallium ist eine Verbindung nach dem Schema  $TlX_4Am_2M$ . Von komplexen Eigenschaften kann man beim Thallium nur insofern sprechen, als das Thallium die Neigung zeigt, sich mit 4 oder 6 Resten zu umgeben. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4447.) β

## 3. Organische Chemie.

### Über die Polymeren des Methanals.

Von Marcel Descudé.

Das im Handel unter dem Namen Trioxymethylen erhältliche Produkt entspricht bekanntlich nicht der Formel  $(CH_2O)_3$ , welche für die von Pratesi entdeckte Verbindung vorbehalten werden muß. Verf. bezeichnet das Produkt mit dem Namen „Polyoxymethylen“. Die verschiedenen käuflichen Polyoxymethylene verhalten sich alle gegenüber gewissen Verbindungen nicht in derselben Weise. Verf. hat die verschiedenen Produkte mit einander verglichen, indem er zuerst die Löslichkeit in Wasser studiert hat. Dabei konnte er feststellen, daß die Lösung um so leichter geschieht, je energischer die Reaktionskraft selbst ist. Verf. nahm für dieses Verhalten einen verschiedenen physikalischen Aggregationszustand an, indem die Molekeln um so weniger leicht getrennt werden und infolgedessen weniger geeignet sind, in Reaktion zu treten oder in Lösung zu gehen, je vorgeschrittener der Kondensationszustand ist. Die in bezug auf die Flüchtigkeit der verschiedenen Proben von Polyoxymethylen erhaltenen Resultate bestätigen voll und ganz diese Anschauungsweise. Die vier miteinander verglichenen Proben wurden erhalten: a) durch Polymerisierung mittels Schwefelsäure; b) durch Abdampfen einer 40-proz. Formollösung unter  $100^\circ$  zur Trockne; c) durch Abdampfen einer 15-proz. Lösung, die durch Auflösung eines aktiven Produktes in siedendem Wasser erhalten wurde, unterhalb  $100^\circ$  zur Trockne; d) Produkt von Mercklin und Lösekann. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 87.) γ

### Über Alkoholbasen

#### aus Äthylendiamin und über das Äthylenbismorpholin.

Von Ludwig Knorr und Henry W. Brownsdon.

Äthylendiamin und Äthylenoxyd vereinigen sich in wässriger Lösung lebhaft unter Bildung von Alkoholbasen; von diesen ließen sich das Monoäthanoläthylendiamin,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (farblose, ölige Flüssigkeit, geht unter 752 mm Druck bei  $238-240^\circ$  über) und das Tetraäthanoläthylendiamin,  $(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ ,

(dickflüssiges basisches Öl, siedet nicht unzersetzt) isolieren. Letztere Base konnte in der bekannten Weise durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das Äthylenbismorpholin (weiße, kristallinische Masse vom Schmp.  $74^\circ$ , Sdp.  $153-154^\circ$  unter 9 mm Druck) verwandelt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4470.) β

### Über die „Beckmannsche Umlagerung“.

Von Julius Stieglitz.

Die molekulare Umlagerung, welche als „Beckmannsche Umlagerung“ bekannt geworden ist, ist bei drei Klassen von Stickstoffderivaten ausgeführt worden: bei sauren Halogenamiden,  $RCON^*H$  (Hal.), Oximen von Ketonen, Aldehyden, sauren Salzen, Amiden und Estern,  $RR'C:N^*OH$ , und Säureaziden,  $RCON^*(N_2)$ . In jedem Falle ist der wesentliche Punkt der Umlagerung der, daß die Alkyl(Alkyl)gruppe R veranlaßt wird, das Kohlenstoffatom zu verlassen, welches sie in der ursprünglichen Substanz inne hat, und danach am Stickstoffatom  $N^*$  gebunden vorgefunden wird, indem sich Derivate eines Alkyl(Alkyl)amins bilden. Verf. hat nun in Gemeinschaft mit einigen seiner Schüler die „Beckmannsche Umlagerung“ eingehend studiert und ist zu nachstehenden Schlußfolgerungen gelangt: 1. Die Auslegungen der „Beckmannschen Umlagerung“, wie sie von Hoogewerff und Van Dorp, Hantzsch, Beckmann, Hesse, Freundler und Nef aufgestellt worden sind, stimmen nicht mit allen Tatsachen überein, die in Verbindung mit dieser Reaktion festgestellt worden sind. 2. Alle bedeutendsten Ergebnisse der Untersuchungen der Reaktion vom Gesichtspunkte der Konstitution der in Betracht gezogenen Substanzen aus stimmen am besten mit jener Darlegung überein, welche die unmittelbare Bildung eines einwertigen Derivates als die wesentliche Veranlassung zu dieser charakteristischen Umlagerung verlangt. Diese Auffassung ist umfassend genug, um in allen Fällen Genüge zu leisten, wobei beobachtet worden ist, daß die Umlagerung tatsächlich in sehr verschiedenen Klassen von Verbindungen stattfindet, nämlich bei: I. sauren Halogenamiden,  $RCONH(Hal.)$ ; II. Acyloximidosauresalzen,  $RC(NOAcyl)(OM)$ ; III. Ketoximen,  $R_2C(NO_2)$ ; IV. Oximidosaureestern,  $RC(NO_2)(OR)$ ; V. Oximidosauren,  $RCO.NHOH$ ; VI. Amidoximen,  $RC(NO_2)NH_2$ ; VII. Säureaziden,  $RCON(N_2)$ ; VIII. Benzylaziden,  $RCH_2N(NH_2)$ . Sie genügt auch bei jenen sonst analogen Fällen, bei denen die Umlagerung aus keinem anderen ersichtlichen Grund als aus dem der Unmöglichkeit der Erfüllung jener Bedingung nicht bewirkt werden konnte. Solche Fälle sind: I'. Acylalkyl(alkyl)halogenamine,  $RCO(NHal.R')$ ; II'. Halogenimidoester,  $RC(NHal. OR')$ ; III'. Acyl-β-alkylhydroxylamine,  $RCO(NR'OH)$ ; IV'. N-Alkyl(alkyl)ketoxime,  $R_2C(NR'O)$ . 3. Was man auch für eine Erklärung der Umlagerung gibt, so scheint es hinreichend festgestellt zu sein, daß die Gruppen der Verbindungen I und II nur die Umlagerung erleiden, wenn Gelegenheit für die Abgabe der Säuren, von  $H(Hal.)$  oder  $HO(Acyl)$  durch die Bildung ihrer Salze geboten ist, die Gruppen III, IV, V, VI aber, wenn wasserentziehende Reagentien verwendet werden, die Gruppe VII, wenn Stickstoff unter dem Einflusse von Hitze entwickelt wird. (The Decennial Publications, University of Chicago 1903. 9, 75.) γ

### Über Azoxybenzol.

Von Arthur Lachman.

Verf. bespricht in vorliegender Arbeit die Eigenschaften und die Struktur des Azoxybenzols. In 6 Abschnitten behandelt er folgende Einzelheiten: I. Die Darstellung des Azoxybenzols. II. Die Wirkung von Schwefelsäure auf Azoxybenzol. III. p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure. IV. Allerlei Reaktionen des Azoxybenzols. V. Einige Reaktionen des Diphenylnitrosamins. VI. Die Konstitution des Azoxybenzols. Aus diesen Abschnitten sei zunächst die Vorschrift zur einfachen Darstellung des Azoxybenzols auf Grund der vom Verf. ausgeführten Versuche angeführt. Man kocht ein Gemisch aus 1000 ccm acetonefreiem Methylalkohol, 200 g Natriumhydroxyd und 150 g Nitrobenzol 3 Std. lang, destilliert den Alkohol ab und gießt den Rückstand in kaltes Wasser. Man läßt das ausgefallte gelbe Öl in Eis ausfrieren und wäscht mit Wasser das Alkali heraus. Danach schmilzt man die Krystalle in wenig verdünnter Salzsäure, um Spuren von Anilin zu entfernen, läßt wieder ausfrieren und wäscht die Säure heraus. Die sich ergebende kristallinische Masse wird zerrieben und an der Luft getrocknet; sie ist nun genügend rein für fast alle Zwecke. Azoxybenzol kann aus Alkohol oder aus Ligroin umkristallisiert werden. Was die Konstitution des Azoxybenzols anbelangt, so legt man ihm gewöhnlich folgende bei:  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$  (I). Sie beruht aber auf keinem

direkten Beweis. Ferner ist in den letzten Jahren folgende Konstitutionsformel angegeben worden:  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$  (II). Auch für die Richtigkeit

dieser Formel fehlte es an genügenden direkten Beweisen. Brühl schließlich hat eine dritte Formel vorgeschlagen:  $C_6H_5 \cdot N \equiv N \cdot C_6H_5$  (III). Verf.

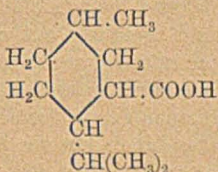
kommt nun durch seine Versuche zu der Anschauung, daß in der Gruppierung  $-N-N-$  die vollkommenste Sättigung der Affinitäten des Sauerstoffs

und Stickstoffs erreicht ist. Er zieht hieraus den allgemeinen Schluß, daß in den Stickstoffverbindungen des Azoxybenzols ein Brückensauerstoffatom wenig Neigung zu chemischer Reaktion zeigt, und daß man diese Schlußfolgerung dazu benutzen kann, das Wertigkeitsproblem an anderen Stickstoffsauerstoffverbindungen zu studieren. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 25, 1178.)  $\gamma$

### Über die Synthese der Menthancarbonsäure und der Camphancarbonsäure.

Von N. Zelinsky.

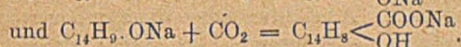
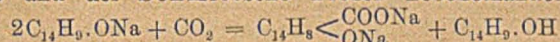
1. Als Ausgangsmaterial diente Menthylbromid, welches durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Menthol unter den von Kondakoff<sup>3)</sup> innegehaltenen Bedingungen dargestellt wurde; es war optisch aktiv. 26 g Menthylbromid (Siedep. 101—103° bei 14 mm Druck) wurden in absolutem Äther gelöst und allmählich mit Magnesium und Kohlensäure in Reaktion gebracht unter Bedingungen, wie sie Verf. schon früher<sup>4)</sup> angegeben hat. Auf diese Weise wurde eine krystallinische Säure, Menthancarbonsäure, erhalten vom Siedep. 167° unter 21 mm Druck. Sie ist optisch aktiv, ihre Lösung in Methylalkohol dreht ziemlich stark nach links. Ihre Konstitution muß folglich der Formel entsprechen. — 2. Zur Synthese der Camphancarbonsäure diente als Ausgangsmaterial Bornyljodid, welches erhalten wurde durch Einwirkung von überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure auf Borneol in zugeschmolzenen Röhren bei 100°. Dieses wurde allmählich mit Magnesium und Kohlensäure in Anwesenheit von absolutem Äther in Reaktion gebracht. Nach Zersetzung der komplexen magnesiumorganischen Verbindungen mit wässriger Schwefelsäure wurde eine krystallinische Säure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Methylalkohol den Schmp. 69—71° zeigte. Da das Bornyljodid dem Camphan C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> entspricht, schlägt Verf. vor, diese Säure als Camphancarbonsäure zu bezeichnen. — Neben der Säure entsteht bei der Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf Bornyljodid und Pinenjodhydrat immer eine ansehnliche Menge eines Kohlenwasserstoffs, der gesättigten bicyklischen Charakter zeigt und die Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> besitzt. Er stellt allem Anscheine nach eine flüssige Modifikation des festen Camphans dar; Siedep. 157—159°,  $d_4^{21} = 0,8413$ ,  $n_D^{21} = 1,4548$ ; der Kohlenwasserstoff ist optisch aktiv. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4415.)  $\beta$



### Über Oxyphenanthrencarbonsäuren.

Von A. Werner und J. Kunz.

Die wasserfreien Natriumphenanthrolate, die sich in der für die Gewinnung von Phenol- und Naphtholnatrium üblichen Weise darstellen lassen, absorbieren Kohlendioxyd unter Druck schon bei gewöhnlicher Temperatur in merklicher Menge, in bedeutend höherem Betrage bei 130°. Unter diesen Bedingungen bildet sich aber beim 3-Phenanthrolnatrium keine, beim 2-Phenanthrolnatrium eine so kleine Menge von Oxy-carbonsäure, daß deren Reindarstellung nicht möglich war. Das Reaktionsprodukt besteht vielmehr zur Hauptmenge aus phenanthrolkohlen-sauren Salzen, die sich beim Versetzen mit Säuren in Phenanthrol und Kohlen-säure spalten. Dagegen vollzieht sich die Bildung der Phenanthrol-carbonsäuren vollständig oberhalb 200°, insbesondere zwischen 240 und 250°. Es wird mehr als die Hälfte des angewendeten Phenanthrols in Carbonsäure umgewandelt, so daß man annehmen muß, daß der Kolbesche und der Schmittsche Prozeß nebeneinander verlaufen:



Zur Charakteristik der so erhaltenen 3-Oxyphenanthren-2-carbonsäure und 2-Oxyphenanthren-3-carbonsäure wurden ihre Acetylderivate und ihre Methylester dargestellt; sie zeichnen sich alle durch mehr oder weniger stark ausgeprägte gelbe Farbe aus. Die o-Oxyphenanthren-2-carbonsäure erwies sich auch als antiseptisch, wie auch toxisch wirksam. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4419.)  $\beta$

### Zur Chemie des Parakautschuks. II.<sup>5)</sup>

Von C. Harries.

Verf. hat früher angegeben, daß bei der durchgreifenden Behandlung des Kautschuks mit salpetriger Säure ohne Ausschluß von Feuchtigkeit ein Körper (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> („Nitrosit c“) erhalten wird, doch waren die Bildungsbedingungen desselben noch nicht klar gelegt und von Zufälligkeiten abhängig. Nach einem vom Verf. jetzt mitgeteilten Verfahren (Einleiten von salpetriger Säure in eine Benzollösung von Parakautschuk, nach 1-tägigem Stehen Abfiltrieren des entstandenen gelben Produktes, Lösen in Essigester, weiter Behandeln mit salpetriger Säure usw.) gelingt es aber ganz sicher, ein Produkt der konstanten Zusammensetzung (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> zu gewinnen. — Durch die bisherigen Untersuchungen des Verf. ist festgestellt, daß der Parakautschuk, (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>, unter bestimmten Bedingungen nur in ein nitrosiertes Produkt  $\frac{x}{2}$ (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> übergeht, welches sich wahrscheinlich von einem Diterpen (Dimyrcen) ableitet. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4429.)  $\beta$

<sup>3)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1895. 28, 1620. <sup>5)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 314.  
<sup>4)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 2688, 2692.

Über Nitroäpfelsäure- und Nitroweinsäure-Ester. Von P. Walden. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4362.)

Über die Konstitution des Apomorphins. Von R. Pschorr, B. Jäckel und H. Fecht. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4377.)

Über die Nitroderivate des Iovanillins. Von R. Pschorr und W. Stöhrer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4393.)

Über die Konstitution des Thebaols. Von R. Pschorr, C. Seydel und W. Stöhrer. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4400.)

Über die Identität von Thebaolmethyläther aus Thebain mit 3,4,6-Trimethoxyphenanthren. Von E. Vongerichten. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4410.)

Über die Synthese des Acetylmethylmorpholchinons. Von R. Pschorr und H. Vogtherr. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4412.)

Bemerkung über die Dissoziation des Benzylidenanilinacetessigesters. Von Wilhelm Biltz. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4438.)

Über die Bedeutung der  $\beta$ -Naphthylhydrazone der Zuckerarten für deren Erkennung und Trennung. Von A. Hilger und S. Rothenfusser. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4444.)

Über das Morpholyldiazin. Von Ludwig Knorr und Henry W. Brownsdon. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4474.)

Derivate des Phenyläthers. III. Von Alfred N. Cook und Charles F. Eberly. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 25, 1200.)

## 4. Analytische Chemie.

### Die titrimetrische Bestimmung der Salpetersäure.

Von J. K. Phelps.

Verf. teilt ein Verfahren mit, das sich am nächsten an Hollands Methode<sup>6)</sup> anschließt. Der benutzte Apparat besteht aus einem Kolben von 250 ccm Inhalt, der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Auslaß- und Einlaßrohr verschlossen wird. Ein Hahntrichter von 50 ccm Inhalt mit unten eingeschnürtem Rohr dient als Einlaß; ein 8 mm weites Glasrohr mit einer kleinen Kugel gerade über dem Stopfen als Auslaß; das letztere Rohr ist zweimal im rechten Winkel gebogen. Die Bestimmungen wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Zunächst stellte Verf. eine schwach-schwefelsaure Ferrosulfatlösung von etwa  $\frac{1}{5}$ -Normalität her, deren Gehalt durch Titration mit einer  $\frac{1}{10}$ -Arsentrioxylösung genau festgestellt wurde. Zur Bestimmung der Salpetersäure benutzte Verf. das reine Kaliumnitrat des Handels. Für kleinere Nitratmengen wurde eine Nitratlösung von bekanntem Gehalt aus einer Bürette abgemessen; größere Quantitäten wurden in Form des trockenen Salzes verwendet. Verf. brachte zunächst die abgemessene Nitratlösung in den Kolben und verschloß diesen mit dem Stopfen. Das Auslaßrohr ließ Verf. 3 cm tief in ein mit Quecksilber gefülltes Reagensglas eintauchen. Das untere Rohr des Hahntrichters war mit Wasser gefüllt. Hierauf wurde die Nitratlösung auf ein kleines Volumen eingekocht, ein Überschuß der titrierten Ferrosulfatlösung in den Hahntrichter gebracht und der Kolben so weit gehoben, daß das Auslaßrohr noch 1—2 cm tief in das Quecksilber eintauchte. Wenn nach dem Entfernen der Flamme der Druck hinreichend gesunken war, wurde der Hahn des Trichters geöffnet, so daß die Ferrosulfatlösung eingesaugt wurde. Durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen kann man die Lösung völlig einführen, ohne daß Luft Zutritt, und ebenso kann man auch Trichter und Rohr mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure nachspülen. Nachdem durch Erhitzen der Überdruck im Kolben wieder hergestellt ist, wird das Auslaßrohr bis zur Oberfläche des Quecksilbers gehoben und dann die Lösung bis auf 10—15 ccm eingekocht. Die überschüssige Säure neutralisierte Verf. mit Natriumcarbonatlösung, wobei die entwickelte Kohlen-säure im Apparate den Überdruck erzeugte, so daß die im Reagensglase kondensierte Flüssigkeit, die Oxyde des Stickstoffs enthalten könnte, nicht in die Eisenlösung zurückgesaugt wurde. Nach dem Abkühlen des Kolbens wurde der vorhandene Überschuß an Ferrosulfat in der angegebenen Weise jodometrisch oder mit Permanganat bestimmt. Bei Anwendung des letzteren verdünnte Verf. den Kolbeninhalt mit 600 ccm Wasser, setzte 2—3 g Manganochlorid hinzu und titrierte auf hellrot. Wurde festes Salz verwendet, so trieb Verf. die Luft durch starkes Einkochen von 10 ccm Wasser aus dem in übrigen wie sonst hergerichteten Apparate, führte dann die Ferrosulfatlösung ein und brachte das Volumen durch Kochen auf etwa 20 ccm, so daß die angewandte Säuremenge nicht zu groß wurde. Hierauf ließ Verf. das in wenig Wasser gelöste Nitrat einfließen und spülte mit konzentrierter Salzsäure wie bei den anderen Versuchen nach. Das Ergebnis der Untersuchung ist folgendes: 1. Die beschriebene Methode kann sehr genaue Resultate liefern, da sie gestattet, den Sauerstoff leicht und vollständig zu entfernen, so lange Stickoxyd mit dem Ferrosalz in Berührung ist. 2. Wird das Kochen nur so lange fortgesetzt, bis die dunkelgefärbte Verbindung von Stickoxyd mit Ferrosalz zerstört ist, so findet nur eine unvollständige Reduktion der Salpetersäure statt. 3. Wenn die größte Genauigkeit erforderlich ist, so müssen Ammoniumsalze ausgeschlossen werden. (Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 357.)  $\delta$

<sup>6)</sup> Chem. News 1868. 17, 219.

### Über die gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure und starken Säuren.

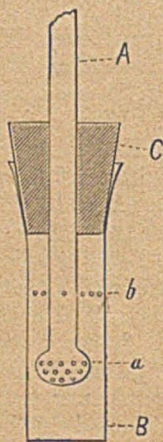
Von W. Herz.

Zu der Lösung der starken Säure und der Borsäure wird Nitrophenol gefügt und die farblose Lösung bis zur Gelbfärbung mit Lauge versetzt. Die verbrauchte Laugenmenge entspricht der starken Säure. Dann wird zu der Lösung Mannit und Phenolphthalein gefügt, erwärmt und so lange Lauge hinzufießen gelassen, bis die Lösung rot erscheint. Die zweite Laugenmenge entspricht der Borsäure. (*Ztschr. anorgan. Chem.* 1902. 33, 353.)  $\delta$

### Eine neue Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn und anderen tierischen Flüssigkeiten.

Von Otto Folin.

Erneute Versuche des Verf. haben ergeben, daß seine früher beschriebene Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn unrichtige und zwar zu niedrige Werte liefert. Der Fehler besteht darin, daß beim Kochen von Harnstofflösungen oder Harn mit Magnesia eine gewisse Menge Ammoniak nach Beendigung dieser Operation in der kochenden Flüssigkeit zurückgehalten und somit nicht mitberechnet wird. Verf. hat daher eine neue Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß der das Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit ein schwaches Alkali, wie Natriumcarbonat oder Calciumhydrat, zugesetzt und das freigemachte Ammoniak bei Zimmertemperatur oder sogar in der Kälte durch einen starken Luftstrom ausgetrieben wird. Das präformierte Ammoniak des Harnes wird demnach in folgender Weise bestimmt: 25 ccm Harn werden in einem Aräometerzylinder von etwa 45 cm Höhe und 5 cm Durchmesser abgemessen, sodann werden 8–10 g Natriumchlorid, 5–10 ccm Petroleum oder Toluol und zuletzt etwa 1 g getrocknetes Natriumcarbonat dem Harn zugesetzt. Ein starker Luftstrom wird nun durch den Harn geleitet, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, was bei 20–25° C. unter Anwendung von 600–700 l Luft pro 1 Std. 1–1½ Std. in Anspruch nimmt. Die aus dem Harn ausströmende, Ammoniak enthaltende Luft geht zuerst durch einen Baumwollpfropf, damit Spuren von mechanisch mitgerissenem Alkali zurückgehalten werden, und wird dann entweder durch zwei  $\frac{N}{10}$ -Säure + Wasser enthaltende Vorlagen oder unter Anwendung der unten beschriebenen Absorptionsvorrichtung durch eine Vorlage geleitet. Der Ammoniakgehalt des Harnes wird erhalten durch Zurücktitrierung der in der Vorlage enthaltenen Zehntelnormalsäure und unter Anwendung eines geeigneten Indikators (Alizarinrot). Anstatt 25 ccm Harn können auch 50 oder 100 ccm benutzt werden, nur muß der Luftstrom dann länger durchgeleitet werden. Im Blut werden Ammoniakbestimmungen in folgender Weise ausgeführt: 50 ccm Blut werden im Aräometerzylinder abgemessen und der Zylinder in Eis gut eingepackt; sodann werden 16 g Natriumchlorid, 25 ccm Methylalkohol und zuletzt 2 g getrocknetes oder 5 g krystallisiertes Natriumcarbonat zugesetzt und die Durchleitung des Luftstromes 5 Stunden lang fortgesetzt. Nach den ersten 2 Stunden ist es wegen des Schäumens notwendig, noch etwa 25 ccm Methylalkohol der Blutprobe zuzusetzen. Die Vorlage soll nur 10 ccm  $\frac{N}{10}$ -Säure nebst Wasser enthalten. Während der letzten 15 Min. der Luftstrombehandlung, oder besser nach Beendigung derselben, muß die Vorlage in Wasser von 30–35° eingetaucht werden, damit die darin zurückgehaltene Kohlensäure mit dem Luftstrom vor der Titrierung entfernt werden kann. Das Blut muß möglichst frisch sein. Ein besonderer Vorteil der beschriebenen Methode ist es, daß zu gleicher Zeit, unter Benutzung desselben Luftstromes, zwei oder mehrere Ammoniakbestimmungen gemacht werden können, indem die den ersten Apparat durchströmende Luft durch einen zweiten, dritten usw. durchgeleitet wird. Wenn jedoch mehrere solche Bestimmungen zu gleicher Zeit gemacht werden, ist es nicht bequem, 2 Vorlagen für jede Ammoniakbestimmung zu benutzen. Verf. hat deshalb folgende einfache Einrichtung getroffen, um alles Ammoniak in einer einzigen Vorlage zurückzuhalten: A ist ein Glasrohr (8 mm Durchmesser), das bei a in eine kleine Kugel ausgeblasen ist, in welche mittels eines erhitzten Platindrahtes 5 oder 6 kleine Öffnungen gestoßen werden. C ist ein Gummistopfen, der in die zweite Röhre B paßt. B ist ein etwa 7,5 cm vom oberen Ende abgeschnittenes Reagensglas (2,5 cm Durchmesser), in welchem sich bei b etwa 6 oder 7 Öffnungen in einer Entfernung von 3 cm vom oberen Ende des Reagensglases befinden. Wenn die Röhren A und B durch den Stopfen C zusammengefügt und in die Vorlage mit Säure eingetaucht sind, so kommt die Ammoniak enthaltende Luft zuerst bei a und später auch bei b mit der Säure der Vorlage in Berührung. Jede Spur von Ammoniak wird deshalb in der Säure zurückgehalten. Damit durch den Luftstrom kein Alkali übergerissen wird, ist es zweckmäßig, die aus der alkalischen Flüssigkeit ausströmende Luft zuerst durch ein gewöhnliches Chlor-



calciumrohr oder durch einen sogenannten Vorstoß, in welchem etwas Baumwolle vorhanden ist, zu leiten. Die Wolle hält jede Spur von Alkali zurück. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1902. 37, 161.)  $\omega$

### Ammoniakbestimmung in Pflanzen, besonders Rüben, und in Zuckerfabrikprodukten.

Von Sellier.

In dieser sehr genauen und eingehenden Arbeit weist Verf. nach, daß für die genannten Zwecke keine der bisher vorgeschlagenen Methoden auch nur qualitativen, geschweige denn quantitativen Wert hat, und daß einschlägige Forschungen wieder ganz von vorne beginnen müssen. (*Bull. Ass. Chim.* 1902. 20, 649.)  $\lambda$

### Eine neue Reaktion zum Nachweise des Kobaltes neben Nickel.

Von C. Reichard.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Nickel- oder Kobaltoxydulsalzes mit einer Lösung von Natriumarsenit, so fallen basisches Nickel- bzw. Kobaltoxydularsenit als schleimige Niederschläge aus, welche sowohl in Cyankaliumlösung, als auch in Ammoniak, sowie in Kali- und Natronlauge löslich sind. Das Nickelarsenit besitzt die Formel  $Ni_4As_2O_7$ , während dem Kobaltsalze die Formel  $Co_7As_2O_{10}$  zukommt. Wird das frisch gefällte, gut ausgewaschene Nickelarsenit mit Wasser angerieben und mit Baryumsuperoxyd versetzt, so tritt selbst beim Erwärmen keine Veränderung ein, während das hell amethystfarbige Kobaltoxydularsenit bei analoger Behandlung sofort ledergelb und besonders beim Erwärmen schon nach kurzer Zeit schwarz wird. Wahrscheinlich spaltet sich bei dieser Reaktion das Kobaltsalz zunächst in arsenige Säure und in Kobaltoxydul, welches letzteres durch das Baryumsuperoxyd in das Kobaltoxyd  $Co_2O_3$  übergeführt wird. Bei Gegenwart von Cyankalium erhält man mit Kobaltoxydularsenit und Baryumsuperoxyd keine Reaktion; es muß demnach das Kobaltsalz durch Cyankalium eine Zersetzung erleiden, wobei ein Doppelcyanid entsteht. Bei dem Nachweise des Kobaltes in löslichen Salzen muß das Metall zunächst als Hydroxydul abgeschieden werden, ehe die Baryumsuperoxyd-Reaktion ausgeführt werden kann. Mit unlöslichen Kobaltsalzen, welche das Metall als Oxydulverbindung enthalten, läßt sich die Reaktion direkt ausführen. Liegt dagegen z. B. Kobaltsulfid vor, so muß man dieses zunächst in eine lösliche Verbindung und hierauf in das Hydroxydul umwandeln. Statt Kali- oder Natronlauge zur Fällung von Kobaltsalzen zu verwenden und hierauf Baryumsuperoxyd hinzuzufügen, benutzt Verf. eine aus äquimolekularen Mengen bestehende trockene Mischung von Baryumhydroxyd und von Baryumsuperoxyd. Da, wie die Versuche zeigten, das bei obiger Reaktion sich bildende Kobaltoxyd ( $Co_2O_3$ ) in Cyankaliumlösung unlöslich ist, während sich das Hydroxydul des Nickels bekanntlich leicht in Cyankalium löst, will Verf. obiges Verfahren eventuell zu einer quantitativen Trennung des Nickels und Kobaltes benutzen. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 10.)  $st$

### Nachweis der gewöhnlichen Weinsäure mittels *l*-Weinsäure.

Von J. N. Brönsted.

Des Verf. Verfahren zum Nachweise der gewöhnlichen Weinsäure gründet sich darauf, daß das traubensaure Calcium in Wasser so gut wie unlöslich ist. Eine Weinsäurelösung, welche etwa 0,1 Proz. der Säure enthält, gibt auf Zusatz von Calciumacetat erst nach 2–3-stünd. Stehen einen Niederschlag von Calciumtartrat; fügt man zu einer solchen Lösung jedoch einige Tropfen einer *l*-Weinsäurelösung hinzu, so scheidet sich schon nach einigen Sekunden ein Niederschlag von traubensaurem Calcium  $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  aus. Lösungen, welche etwa 0,5 Proz. Weinsäure enthalten, muß man vor der Ausführung der Reaktion entsprechend verdünnen. Der Überschuß an *l*-Weinsäure darf nicht zu groß sein, um eine Fällung von *l*-weinsaurem Calcium zu verhindern. In zweifelhaften Fällen kann der mit *l*-Weinsäure erhaltene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natrium- oder Calciumacetat wieder abgeschieden und mikroskopisch geprüft werden. Enthält eine Lösung Körper, welche mit Calciumacetat Niederschläge geben, so wird ein Überschuß des letzteren hinzugefügt und im Filtrate die Weinsäure nachgewiesen. Auf diese Weise lassen sich z. B. kleine Mengen Weinsäure neben großen Mengen Oxalsäure nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure eignet sich das beschriebene Verfahren nicht, dagegen kann die Traubensäure rasch und genau durch Fällen mit Calciumacetat in essigsaurer Lösung und umgekehrt das Calcium mittels Traubensäure bestimmt werden. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 15.)  $st$

### Über eine neue Reaktion der Kakodylsäure und der Kakodylate.

Von J. Bougault.

Als Reagens verwendet Verf. eine salzsaure Lösung der unterphosphorigen Säure, die er bereits als sehr empfindliches Reagens für den Nachweis des Arsens in Arseniten und Arsenaten in verschiedenen Produkten angegeben hat<sup>7)</sup>. Wenn man in ein Reagensrohr eine kleine Menge von Natriumkakodylat bringt, das in etwa 1 ccm Wasser gelöst ist, danach 10 ccm des Reagens zufügt und das Rohr verkorkt, so entwickelt sich nach einer im Verhältnis zur Menge des Kakodylates verschieden langen Zeit sehr deutlicher Kakodylgeruch. Selbst mit 0,5 mg

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 175.

Kakodylat nimmt man nach 12-stünd. Stehen diesen Geruch wahr; in der Flüssigkeit bildet sich kein Niederschlag von Arsen. Mit größeren Mengen Kakodylat beobachtet man an der oberen Wand des Rohres über der Flüssigkeit einen Arsenbeschlag, welcher langsam entsteht und mehrere Tage hindurch weiter zunimmt. Die Methylarsinate verhalten sich ganz anders. Mit ihnen tritt kein Kakodylgeruch auf, alles Arsen, das in ihnen enthalten ist, wird frei und fällt nieder. Die Anwesenheit von Methylarsinat beeinträchtigt die eigentlichen Reaktionen des Kakodylates nicht. Umgekehrt aber ist die Reduktion des Methylarsinates bei Anwesenheit von Kakodylat weniger wahrnehmbar, als wenn das Salz rein ist. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 97.)  $\gamma$

### Über Pentosanbestimmung.

Von Richard Jäger und Ernst Unger.

Die Verf. machen darauf aufmerksam, daß bei der Pentosanbestimmung mittels Phloroglucins neben Furfurol auch andere Körper bei der Destillation mit Salzsäure sich bilden, die auch durch Phloroglucin gefällt werden. Sie haben daher die aus verschiedenen Stoffen (reines Furfurol, reine Arabinose, Schleim aus Leinsamen, Fichtenholzspäne, ein Gemisch aus schwarzem und weißem Pfeffer) mit Phloroglucin erhaltenen Niederschläge genauer untersucht und zeigen, daß diese ungleichartig zusammengesetzt sind. Dies birgt natürlich eine bedenkliche Fehlerquelle in sich, wenn man aus dem Niederschlage quantitativ auf Pentosan schließen will. Einen Körper, der möglichst nur das Furfurol bestimmen läßt, glauben die Verf. gefunden zu haben in dem zuerst von Conrad und Reinbach dargestellten Kondensationsprodukte zwischen Furfurol und Barbitursäure  $C_4H_3O_2 \cdot CH:CO \cdot NH < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO$ . Dieses stellt ein helles, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges, amorphes Pulver dar, das sich auch in 12-proz. Salzsäure nur sehr wenig löst. Versuche über seine Anwendungsfähigkeit sind im Gange. (D.chem.Ges.Ber. 1902. 35, 4440.)  $\beta$

### Zur Trauben- und Invertzuckerbestimmung.

Von Buisson.

Verf. empfiehlt, zur Bestimmung des Kupfers statt Jodkalium Jodzink anzuwenden, und gibt eine Vorschrift zu dessen Darstellung. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 740.)  $\lambda$

### Zu Ventres Bestimmung reduzierender Zucker.

Von Pellet.

Nach Ventre kann man die blaue, mittels des von ihm empfohlenen Ammoniummolybdat-Reagens eintretende Färbung durch tropfenweisen Zusatz verdünnten Kaliumpermanganates zum Verschwinden bringen und auf diese Reaktion auch quantitative Bestimmungen gründen. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 738.)  $\lambda$

### Zur Analyse

#### des Anilinöles nach der volumetrischen Bromierungsmethode.

Von W. Schaposchnikoff und B. Sachnowsky.

Reinhardt's<sup>8)</sup> Methode zur volumetrischen Bestimmung der Amine in Anilinöl hat die Bromierung der Amine in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Kaliumbromat zur Grundlage; das Anilin geht dabei in Tribromanilin, die Toluidine in Dibromtoluidine über. Nachdem Schaposchnikoff schon früher<sup>9)</sup> an Stelle der Reinhardt'schen Bromierungslauge eine Lösung von 8 g Kaliumbromat pro 1 l und eine Konzentration der zu titrierenden Lösung von 1 g Anilinöl und 60 g Bromwasserstoff in 1 l empfohlen hatte, schlagen die Verf. Jod an Stelle von Anilin zur Titerstellung vor, um die Beschaffung reinen Anilins, bezw. Bestimmung des Toluidins zu umgehen. Die abgeänderte Methode gibt Zahlen, die bei obiger Konzentration um  $\pm 0,3$  Proz. schwanken. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 7.)  $\kappa$

Über die Untersuchung des Kesselspeisewassers und die Kontrolle der Wasserreinigung. Von C. Blacher. (Rigaer Ind.-Ztg. 1902. 28, 293.)

Anleitung zur raschen Ermittlung der in den gebräuchlichsten Legierungen häufig vorkommenden Metalle. Von H. Peterson. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 75, 43, 59.)

Bestimmung der Phenole in den Arzneimitteln. Von Et. Barral. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 98.)

Die rasche Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung. Von George Auchy. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1206.)

Über die gravimetrische Bestimmung des Tellurs. Von R. W. Emerson Mac Ivor. (Chem News 1903. 87, 17.)

Zum Stand der Morphinbestimmungsfrage im Opium. Von G. Weigel. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 73.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Einige Bemerkungen

#### in bezug auf Halphens Prüfung auf Baumwollsamööl.

Von Elton Fulmer.

Verf. hebt folgende Punkte besonders hervor, die die Prüfung auf Baumwollsamööl beeinträchtigen: 1. Baumwollsamööl wird gegen Halphens Reagens durch Erhitzen auf 260—270° C. unwirksam.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1893. 17, 413.

<sup>9)</sup> Rev. gén. des mat. color. 1898. 2, 213.

2. Die Intensität der Reaktion wird bedeutend verringert durch Erhitzen des Öles auf 220—240° C. 3. Es ist möglich, daß Baumwollsamööl auf 280° C. erhitzt werden kann, ohne geschädigt zu werden, und es ist ziemlich sicher, daß eine Temperatur von 220—240° C. es nicht ungeeignet für die Verwendung als Nahrungsmittel macht, entweder allein oder als Teil eines Gemisches. 4. Speck von Tieren, die mit Baumwollsamööl gefüttert werden, geben die Halphensche Reaktion mit einer Färbungsintensität, welche gleichwertig ist mehreren Prozenten nicht erhitzten Baumwollsamööls. — Aus diesen Tatsachen folgt natürlicherweise, daß ein Gemisch von Fetten und Ölen dargestellt werden kann, welches mindestens 25 Proz. Baumwollsamööl enthält, das auf 220—240° erhitzt worden ist, oder einen viel größeren Prozentsatz hat, wenn auf 250—260° C. erhitzt wurde. Ein solches Gemisch wird mit Halphens Reagens keine intensivere Färbung geben als Speck, welcher von Schweinen erhalten wird, die mit Baumwollsamööl gefüttert wurden. Unter solchen Bedingungen ist der Wert der Prüfung für diagnostische Zwecke etwas fraglich, besonders bei ihrer Anwendung auf die Analyse von Speck. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1148.)  $\gamma$

### Über den Alkoholgehalt von Bier, Met und Quaß in Rußland.

Von J. Nikitinski.

Der Alkoholgehalt der russischen Biere schwankt zwischen 0,5 bis 8 Vol.-Proz. Die gewöhnlichen Sorten, etwa 90 Proz. der Produktion, haben 3—6 Vol.-Proz. Alkohol und 3—8 Proz. Extrakt und werden aus Würzen von 10—14° Bé. erzeugt. Die Petersburger und Moskauer Biere haben 3,08—3,95 bzw. 3,93 Vol.-Proz. Alkohol, schwerere, aber wenig gangbare Sorten 4,20—7,15 Vol.-Proz. Die Biere anderer Produktionsorte Rußlands sind meist schwächer. — Alte abgelagerte Mete, aus Honig bereitet, werden selten und nur in den nordwestlichen Gouvernements und dem Weichselgebiete hergestellt und sind teuer. Das Produkt einer Fabrik hatte 8,95 Vol.-Proz. Alkohol und 18,75 Proz. Extrakt, doch sind auch Analysen mit 8,1—12 Vol.-Proz. Alkohol und 10,38—48,72 Proz. Extrakt bekannt geworden. In billigeren Sorten fand Stepanow 0,0—1,18 Vol.-Proz. Alkohol und 7,6—14,6 Proz. Extrakt. — Der Alkoholgehalt des russischen Quaß ist sehr wechselnd und beträgt nach verschiedenen Analysen von Spuren bis 4,71 Vol.-Proz. In Petersburg 1899 untersuchte Proben hatten 45,4 Proz. Saccharin, 1900 57,4 und 1901 37,6 Proz., trotz des Saccharinverbotes. Auch in anderen Orten Rußlands ist der Saccharinzusatz sehr häufig, und in Odessa soll aller Brotquaß ohne Zucker mit Hilfe von Saccharin versüßt worden sein (1901). (Rigaer Ind.-Ztg. 1902. 28, 321.)  $a$

### Untersuchung und Zusammensetzung von Zitronensaft.

Von K. Farnsteiner.

Nach den eingehenden Versuchen des Verf. kann die direkte Bestimmung des Extraktes von Zitronensäurelösungen sowohl, als auch von Zitronensaft keine einwandfreien Zahlen geben, da bei 2 $\frac{1}{2}$ -stündigen Trocknen des Eindampfdruckstandes weder die kristallwasserhaltige, noch die wasserfreie Zitronensäure in reinem Zustande vorhanden und selbst nach 17-stündigem Trocknen kein konstantes Gewicht des Extraktes zu erreichen war. Um daher den bei der Beurteilung eines Zitronensaftes so wichtigen Extraktrest berechnen zu können, muß das Extrakt indirekt ermittelt werden. Zu diesem Zwecke führt man bei zuckerreichen Zitronensäften eine Zuckerbestimmung nach erfolgter Inversion durch halbstündiges Erhitzen ohne Säurezusatz auf dem Wasserbade aus. Außerdem wird die Zitronensäure durch Titration bestimmt und als wasserfreie Säure berechnet. Ferner stellt man sich eine Lösung her, welche die Säure und den Zucker in demselben Verhältnis wie der fragliche Saft enthält, die jedoch eine etwas höhere Konzentration besitzt. Aus dieser Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser eine zweite Vergleichsflüssigkeit bereitet, welche etwas weniger konzentriert ist als der zu untersuchende Saft. Bestimmt man in den drei Lösungen die spezifischen Gewichte, so läßt sich aus diesen, sowie aus der Summe der Zitronensäure und dem Zucker der beiden Vergleichsproben das Extrakt des Zitronensaftes berechnen. Das Extrakt eines nicht versüßten Zitronensaftes findet man aus einer auf experimentellen Versuchen aufgebauten Tabelle des Verf. Infolge der direkt bestimmten Extrakte sind die von Spaeth, Sendtner und Bornträger bei reinen Zitronensäften beobachteten Extraktreste, d. h. Gesamtextrakt nach Abzug von Säure und Zucker, viel niedriger als die vom Verf. berechneten Extraktreste, welche zwischen 1,53 und 2,76 für 100 ccm liegen. Da der Extraktrest eines Zitronensaftes bezw. einer Zitronensäurelösung durch teilweise Neutralisation leicht erhöht werden kann, so erscheint der Abzug der an anorganische Basen gebundenen Zitronensäure vom Gesamtextrakte geboten. In Übereinstimmung mit anderen Autoren fand Verf. in reinen Zitronensäften einen Aschengehalt von 0,38—0,59 und eine Alkalinität der Asche von 4,9—6,9 pro 100 ccm. Der Stickstoffgehalt des Zitronensaftes beträgt 0,055—0,093 g pro 100 ccm, und es scheint nach diesen Zahlen die Stickstoffsubstanz einen erheblichen Teil des Extraktrestes auszumachen. Wie die Untersuchungen des Verf. zeigen, geht die freie Säure in alkoholhaltigen Zitronensäften sowohl, als auch in alkoholhaltigen Zitronensäurelösungen beim Auf-

bewahren entschieden zurück, während der Gehalt an freier und in Form von Estern gebundener Säure konstant bleibt. Wie sachgemäß bei der Verfälschung von Zitronensäften gearbeitet wird, geht daraus hervor, daß Zitronensäfte mit ganz normaler Alkalinität und normalem Extraktreste nur Spuren Stickstoff enthielten und einen Zusatz von Glycerin erhalten hatten. Die Glycerinbestimmung erfolgte in der Weise, daß man 50 ccm des Zitronensaftes mit Kalkmilch stark alkalisch machte, die Mischung einige Minuten kochte und fast zur Trockne eindampfte. Der Rückstand wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht, der Auszug auf 200 ccm mit Alkohol aufgefüllt, filtriert und in bekannter Weise weiter behandelt. (*Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm.* 1903. 6,1.) *st*

### Geschwefeltes Dörrobst und seine Beurteilung.

Von W. Fresenius und Grünhut.

Wie schon Beythien und Bohrisch<sup>10)</sup>, so haben auch die Verf. in verschiedenen Sorten Dörrobst schweflige Säure nachgewiesen, und zwar betrug die gesamte schweflige Säure bei Birnen 0,032 Proz., bei Aprikosen 0,064 Proz. und bei Pfirsichen 0,1168 Proz.; als so gut wie frei von schwefliger Säure können die untersuchten Pflaumen und Apfelfringe betrachtet werden. Im Gegensatz zu der gesamten schwefligen Säure ist die in dem Dörrobst enthaltene freie schweflige Säure zu Teile sehr gering, denn ihre Menge betrug bei Birnen 0,0024 Proz., bei Aprikosen 0,0094 Proz. und bei Pfirsichen 0,0193 Proz. Das Dörrobst muß daher den größten Teil der schwefligen Säure an organische Körper gebunden enthalten. Bezüglich der Beurteilung des mit schwefliger Säure konservierten Dörrobstes vertreten die Verf. einen von Beythien abweichenden Standpunkt und sind der Ansicht, daß das zur Zeit vorliegende Material zur Entscheidung der Frage über die Gesundheitsschädlichkeit nicht ausreicht, und dies um so mehr, als auch bei Wein noch keine Grenze für den höchsten zulässigen Gehalt an schwefliger Säure von dem deutschen Bundesrat festgesetzt ist. Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure erfolgte sowohl durch Destillation des mit 500 ccm Wasser übergossenen, fein gehackten Dörrobstes im Kohlensäurestrom und Auffangen des Destillates in einer Jodlösung, wobei schließlich unter Zusatz von Phosphorsäure destilliert wurde, als auch nach Ripper. Bei dem letzteren Verfahren extrahiert man 50 g fein gehacktes Dörrobst  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 400 ccm kaltem Wasser mit Hilfe einer Schüttelmaschine, füllt auf  $\frac{1}{2}$  l auf und filtriert. Zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure werden 100 ccm des Filtrates in 50 ccm  $\frac{1}{4}$ -Kalilauge eingetragen und nach 15 Min. langem Stehen mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer etwa  $\frac{1}{100}$ -Jodlösung titriert. Die freie schweflige Säure erhält man durch direkte Titration von 100 ccm des mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrates mit Jod. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 33.)

*Abgesehen von der Gesundheitsschädlichkeit, wird man der zur Zeit so modernen Neigung zur Anwendung von Konservierungsmitteln keinesfalls beistimmen können, falls die Konservierung, nicht wie z. B. beim Wein, absolut notwendig erscheint, denn durch die Verwendung von Konservierungsmitteln, wie schweflige Säure, erhält eine Ware in vielen Fällen doch unzweifelhaft den Anschein einer besseren Beschaffenheit.* *st*

Zur Zuckerbestimmung in Schokoladen. Von R. Woy. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1903. 41, 27.)

Über die Bestimmung des Fettes in kondensierter Milch. Von E. Rieter. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1903. 41, 39.)

Die Identifizierung und Zusammensetzung von Malzgetränken. Von Ch. L. Parsons. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1902. 24, 1170.)

## 6. Agrikulturchemie.

### Welchen Wert hat die in Wasser nicht lösliche Phosphorsäure des Doppelsuperphosphates?

Von B. Schulze.

Die Doppelsuperphosphate enthalten meist noch erhebliche Mengen einer Phosphorsäureform, die zwar nicht wasserlöslich, aber doch halbaufgeschlossen ist und somit im allgemeinen einen ähnlichen Löslichkeitsgrad besitzt wie die früher vorkommende „zurückgegangene“ Phosphorsäure. Der Gehalt der Doppelsuperphosphate an Phosphorsäure in dieser Form kann bis zu 6 Proz. steigen und dürfte gewöhnlich nicht unter 4 Proz. betragen. Dabei der Preisbildung und deren Begründung nicht selten auf den verhältnismäßig hohen Wert dieses schwer löslichen Anteiles der Phosphorsäure hingewiesen wird, so war es von Interesse, diesen Wert neuerlich zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde ein Doppelsuperphosphat durch mehrfaches Ausschütteln mit destilliertem Wasser von löslicher Phosphorsäure so weit wie möglich befreit und der ungelöste Rückstand auf dem Filter bei niedriger Temperatur getrocknet und zerrieben. Das so entstandene Produkt enthielt:

|   |             |
|---|-------------|
| Wasserlösliche Phosphorsäure . . . . .                  | 0,24 Proz.  |
| Citratlösliche Phosphorsäure (nach Petermann) . . . . . | 18,22 „     |
| Phosphorsäure schwerster Löslichkeit . . . . .          | 6,67 „      |
| Gesamt-Phosphorsäure . . . . .                          | 25,13 Proz. |

Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure war sonach ganz verschwindend, und es konnte dieses Präparat zur Prüfung seiner Leistung

mit der wasserlöslichen Phosphorsäure eines Superphosphates direkt in Vergleich gestellt werden. Aus den Versuchen läßt sich schließen, daß der wasserunlösliche Anteil der Phosphorsäure des Doppelsuperphosphates mit der wasserlöslichen Phosphorsäure nicht annähernd auf die gleiche Stufe gestellt werden kann, daß er zwar im allerungünstigsten Falle, wenn ein großer Phosphorsäuremangel herrscht, bei Cerealien die Hälfte der Leistung der letzteren hervorbringen kann, gewöhnlich jedoch nicht mehr als  $\frac{1}{3}$  dieser Leistung hervorzubringen im stande ist. (*D. landw. Presse* 1903. 30, 12.) *w*

### Trocknung des Scheideschlammes.

Von Gropp.

Verf. mischt den Scheideschlamm in einem gewöhnlichen Ziegelei-Walzenstühle mit 6—13 Proz. zerkleinertem Ätzkalk und bringt das sich erhaltende Gemisch auf Haufen, wo es sich langsam abkühlt und einen für fast alle Rübenböden sehr vorteilhaften, leicht transportablen und sehr wertvollen Dünger liefert. (*D. Zuckerind.* 1903. 28, 169.) *λ*

### Über Rübenbau.

Von Kiehl.

Übereinstimmend mit Franck empfiehlt auch Verf., bei ausgedehnterem Rübenbaue stets eine gute früh- und eine ebensolche spätreife Sorte nebeneinander zu bauen, weil dies gestattet, höhere Zucker- und Gelderträge zu erzielen. Voraussetzung ist allerdings, zielbewusstes Handeln und völliges Einvernehmen zwischen Samenzüchtern, Rübenanbauern und Fabrikanten. (*Centralbl. Zuckerind.* 1903. 11, 390.) *λ*

### Über eine neue Zuckerrübenkrankheit, verursacht durch *Microsphaera betae nova species*.

Von J. Vaňha.

Verf. hat Ende September 1899 in den Versuchsfeldern der Brüner landwirtschaftlichen Versuchsstation eine Krankheit der Zuckerrübenblätter bemerkt, die sich zuerst als ein weißer Hauch zeigte; später bildeten sich schwarzbraune Pünktchen der Perithezien eines Pilzes, die sich aber nicht immer entwickelten. Verf. beschreibt die verschiedene Art und Weise der Vermehrung des neuen Pilzes, der unter die Erysipheae der Gruppe Ascomycetes gehört und der *Microsphaera evonymi* DC. und der *Erysiphe comata* Luck am nächsten steht. (*Listy cukrovarnické* 1903. 21, 165.) *jc*

### Trocknen von Rübenblättern und -köpfen.

Der vom „Verein der deutschen Zuckerindustrie“ ausgeschriebene Preis von 10000 M konnte noch nicht verteilt werden, da noch keines der drei vorgeführten Verfahren, so anerkennenswert die Fortschritte auch sind, sämtlichen gestellten Bedingungen genügte. (*D. Zuckerind.* 1903. 28, 153.) *λ*

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Löslichkeit des Jods in Glycerin.

Von Catillon.

Entgegen den bisherigen Angaben löst sich Jod sehr reichlich in Glycerin. Diese Lösung ist aber nicht auf direktem Wege zu bewirken, sondern so, daß man das Jod in Alkohol oder in Aceton gelöst mit Glycerin mischt und jene Lösungsmittel durch Abdampfen bei niedriger Temperatur entfernt, oder durch Erhitzen der Mischung von Jod und reinem Glycerin in geschlossenen Gefäßen auf 120—150°. Die Lösung hat Aussehen und Geruch von freiem Jod, und Verf. glaubt, ohne indessen stichhaltige Beweise anzuführen, daß lediglich Lösung, nicht Substitution oder Esterbildung, stattgefunden habe. Diese Lösung scheint ihm vor der üblichen Jodtinktur Vorzüge zu besitzen. (*Bull. gén. Thérap.* 1903. 145, 62.) *sp*

### Über die Bereitung des kolloidalen Silbers.

Von Danlos und A. Cothureau.

Eine Lösung von 100 g Zitronensäure wird mit Ammoniak bis zur Färbung von Phthalein gesättigt, auf 500 ccm aufgefüllt, dann mit 186 g Ferroammoniumsulfat, zu 500 ccm gelöst, gemischt und mit ungefähr  $1\frac{1}{2}$  l Wasser verdünnt, dann werden unter ständigem Umschütteln in kleinen Portionen 100 ccm 20-proz. Silbernitratlösung eingetragen. Der entstehende rotbraune Niederschlag wird nach Dekantation der überstehenden Flüssigkeit auf ein schnell laufendes Filter gebracht, möglichst schnell mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure unter Lichtabschluß oder im Trockenschranke bei 50° getrocknet. Das Produkt gleicht dem deutschen Collargol, enthält 97 Proz. Silber mit Spuren Eisen und Zitronensäure, ist völlig löslich in Wasser und nicht dialysierbar. (*Bull. gén. Thérap.* 1903. 145, 57.) *sp*

### Vasolimentum salicylatum.

Von C. Bedall.

Ein haltbares 10-proz. Salicylvasoliment erhält man nach dem Verf. auf folgende Weise: 10 T. Salicylsäure werden unter gelindem Erwärmen in 40 T. Ölsäure gelöst und dann mit 40 T. gelbem Vaselineöl und 10 T. weingeistiger 10-proz. Ammoniaklösung versetzt. (*Pharm. Centralh.* 1903. 44, 53.) *s*

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 164.

**Zur Identitätsbestimmung des Condurango-Extraktes.**

Von R. Firbas.

Das Extrakt wird durch gelindes Eindampfen vom Alkohol befreit und nach dem Erkalten mit konz. Chlornatriumlösung versetzt. Vom Niederschlage wird abfiltriert, letzterer mit konz. Chlornatriumlösung noch etwas nachgewaschen und dann in einem Kölbchen samt dem Filter mit etwas Chloroform übergossen. Man erhält so eine fast farblose Lösung des Condurangins in Chloroform, während die Extraktivstoffe ungelöst zurückbleiben. Diese Chloroformlösung färbt sich mit einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Alkohol beim leichten Erwärmen grün, bei Zusatz einer Spur Eisenchlorid sehr schön grünblau. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 57.) s

**Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.**

Von Th. Peckolt.

Myrtaceae. Diese Familie ist in Brasilien durch 39 Gattungen mit 1204 Arten vertreten. Sie sind vielfach reich an Gerbstoff und ätherischem wohlriechenden Öle; mehrere enthalten einen amorphen Bitterstoff, doch nur wenige ein krystallinisches Alkaloid. 10 Gattungen liefern essbare Früchte. Nach Ansicht des Verf. könnte durch Kultur in bezug auf die Veredelung der Früchte viel geschehen, zur Zeit ständen von Ananas, Banane und Anona abgesehen, alle brasilianischen Früchte weit zurück gegenüber guten europäischen Äpfeln, Birnen, Kirschen und Pflaumen. — *Gomidesia Chamissoana*, *Jacquiniana*, *reticulata* und *casarettina* sind Sträucher von Rio de Janeiro, Minas und S. Paulo, deren Früchte genossen werden, und deren Blätter als mildes Adstringens dienen. — *Caliptranthes aromatica*, in Rio de Janeiro und Minas als einheimische Gewürznelke bezeichnet. Die Blütenknospen werden getrocknet und wie die Gewürznelken verwendet. Ebenso dient *C. variabilis* im Steppengebiet von Minas und S. Paulo; die Kultur beider wäre sehr zu empfehlen. — *Aulomyrcia ramulosa*, eine strauchartige Pflanze in S. Paulo und Rio de Janeiro. Das Dekokt der Blätter dient gegen Diarrhöe, sowie als mildes Adstringens zum Gurgeln. Die frischen Samen gaben 7,65 Proz. fettes Öl. Dieses ist dünnflüssig, braun, in durchscheinendem Lichte dunkelolivfarben, geruchlos, von unangenehm, schwach bitterem Geschmacke. Spez. Gewicht bei 25° 0,9128. Die Samen gaben ferner 0,24 Proz. amorphen Bitterstoff und 1 Proz. Gerbsäure. Aus den Blättern wurde ein dunkelgrünes, dickflüssiges Öl von 0,810 spez. Gewicht bei 25° erhalten, ferner 2,86 Proz. Gerbsäure, Harz, Harzsäuren usw. und geringe Mengen (0,025 Proz.) einer kryst. organischen Substanz (*Aulomyrcin*?). Analoge Anwendung findet *A. rubella* vom Steppengebiet des Staates Goyaz. — *Myrcia Canceolata*, ein in Minas als *Mapichi* bekanntes Bäumchen, bei welchem Rinde, Blätter, Blüten und Früchte einen terpenin- und eukalyptusähnlichen Geruch besitzen. Die frischen Blätter lieferten 0,045 Proz. ätherisches Öl, dünnflüssig, gelbgrünlich, von starkem, nicht unangenehmem Geruche und 0,814 spez. Gew. bei 23°; es bedarf noch einer näheren Untersuchung. — *Phyllocalyx tomentosus*, vielästiger, kleiner Strauch der Staaten Minas, Rio de Janeiro, mit runden, wohlschmeckenden Beeren. Aus den Samen wurden u. a. isoliert: Organische Krystalle (*Phyllocalyxin*?) 0,25 Proz., krystallisierte organische Säure 0,05 Proz., amorpher Bitterstoff 0,51 Proz., außerdem fettes Öl, Gerbsäure, Harz. Eine aus den Samen bereite Tinktur wird gegen Wechselfieber gebraucht, das Dekokt der Blätter als adstringierendes Gurgelwasser. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 21.) s

Über Carbollysoform. Von O. Anselmino. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 7.)

Quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes verschiedener starkwirkender Drogen und der aus diesen hergestellten Präparate. Von H. Beckurts. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 67, 73.)

Beitrag zur Lloydschen Reaktion auf Morphin. Von A. Wangerin. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 57.)

**8. Physiologische, medizinische Chemie.****Zur Kenntnis des proteolytischen Enzyms der Hefe.**

Von Julius Schütz.

Die Einwirkung des Enzyms vermag Hefeweiß und Gelatine reichlich unter Bildung von Endprodukten, die sich durch Zunahme des durch Tannin nicht fällbaren Stickstoffs und des durch Magnesia abspaltbaren Stickstoffs zu erkennen geben, zu zerlegen, Euglobulin und Serumalbumin aus Pferdeblutserum nur wenig und Pseudoglobulin derselben Quelle kaum. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 433.) sp

**Zur Frage der spezifischen Wirkung der intrazellulären Fermente.**

Von Martin Jacoby.

Lebersaft, der bekanntlich ein autolytisches Ferment enthält, vermehrt nicht die Eiweißspaltung im Lungengewebe, aber die Quantität der bei dieser Spaltung gebildeten niederen Spaltungsprodukte auf Kosten der Albumosen, welche bei alleiniger Autolyse der Lunge in reichlicher Menge auftreten. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 446.) sp

**Die Eukinase, ein innerliches Mittel, und die Pankreatokinase, ein Verdauungsferment; therapeutische Anwendungen der Pawlowschen Entdeckungen.**

Von Hallion und Carrion.

Pawlow hat gezeigt, daß die Wirkung des Pankreasfermentes durch ein in der Duodenalmucosa enthaltenes Ferment, die Enterokinase, erst ermöglicht wird. Diese Enterokinase, aus dem Schweineduodenum dargestellt, ist die Eukinase der Verf., eine Mischung derselben mit Pankreatin die Pankreatokinase. Man kann mit Hilfe dieser Fermente die Richtigkeit der Pawlowschen Versuche leicht demonstrieren. Die Verf. glauben, da das Duodenum weit leichter affizierbar als Pankreas ist, daß Verdauungsstörungen häufiger durch Mangel des Duodenal- als des Pankreasfermentes bedingt sein dürften, und betrachten hier die Eukinase als das gegebene Mittel. Wo aber auch die Pankreassekretion mangelhaft ist, wirkt Pankreatokinase als mächtiges Verdauungsmittel. Um Veränderungen der Eukinase im Magensaft vorzubeugen, wird sie in Glutenumhüllung verabreicht. (Bull. gén. Thérap. 1903. 145, 53.) sp

**Einiges über die sogenannte „physiologische Kochsalzlösung“.**

Von Fritz Engelmann.

Es wird darauf verwiesen, daß nach allen exakten Untersuchungen nur die 0,9-proz. Kochsalzlösung dem normalen Säugetierblutserum völlig isotonisch ist. Die Bezeichnung „physiologische Kochsalzlösung“ sollte deshalb, wenn sie überhaupt beibehalten wird, auf jene Lösung beschränkt und nicht, wie dies noch vielfach geschieht, für Lösungen geringeren Gehaltes benutzt werden. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 64.) sp

**Über die Ausnutzung des Glycerins im Körper und seine Bestimmung im Harn.**

Von H. Leo.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche Verf. anstellte, um die Rolle des der Fettspaltung entstammenden Glycerins im Organismus zu studieren, war es von Wichtigkeit, diejenige Glycerinmenge zu kennen, welche nach der Einverleibung per os im Körper verbrannt wird, bzw. ob ein Teil und wie viel von dem aufgenommenen Glycerin unverändert durch den Harn ausgeschieden wird. Die Entscheidung dieser Frage ist deshalb von prinzipieller Bedeutung, weil sie eventuell einen Schluß auf die Art der Fettzersetzung in den Geweben gestattet. — Was die Bestimmung des Glycerins im Harn anbetrifft, so hat Verf. nach mannigfachen Versuchen schließlich die folgende Methode am brauchbarsten befunden: Der Harn wird zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 96-proz. Alkohol (wenn der Rückstand sirupös ist, kann man auch absoluten Alkohol nehmen) sorgfältig extrahiert. Die nicht filtrierte alkoholische Flüssigkeit versetzt man nun mit der gleichen Menge Äther und filtrierte von dem voluminösen Niederschlage ab. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen. Nunmehr versetzt man zur Ausfällung des noch vorhandenen Harnstoffs und der übrigen stickstoffhaltigen Verbindungen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber, indem man allmählich behufs Neutralisation der Salpetersäure Natrium bicarbonicum in Substanz zutügt. Man setzt dies so lange fort, bis der Niederschlag dauernd eine intensiv gelbbraune Farbe angenommen hat, zum Zeichen, daß die Ausfällung des Harnstoffs usw. beendet und kein überschüssiges Quecksilber mehr in Lösung ist. Nunmehr wird filtriert und das wasserhelle, klare, alkalisch reagierende Filtrat mit Salpetersäure genau neutralisiert und zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen und mit der gleichen Menge Äther versetzt, wobei das Natriumnitrat ungelöst bleibt, während das Glycerin in Lösung geht. Der nach dem Verdampfen des Alkoholäthers zurückbleibende Rest wird mit wenig Wasser aufgenommen, wobei sich häufig noch etwas Quecksilber ausscheidet, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat, welches das Glycerin schon ziemlich gereinigt in wässriger Lösung enthält, oder ein aliquoter Teil desselben wird nunmehr, eventuell nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und Äther bzw. Quecksilberniträt der Destillation unterworfen (nach Vorschrift von Partheil). Die Methode ist, wie Verf. nachgewiesen hat, zweifellos mit Verlusten verbunden, und nur bei positivem Ausfall ist sie für den Nachweis von Glycerin maßgebend, während ein negatives Resultat das Vorhandensein von Glycerin nicht mit Sicherheit ausschließt. Das zur Aufnahme per os verwendete Glycerin hatte einen Gehalt von 89,3 Proz. wasserfreiem Glycerin; unliebsame Erscheinungen wurden nach der Aufnahme nicht beobachtet. Die Untersuchung des danach entleerten Harns auf Glycerin ergab nach der Einnahme von 8,93 g bei einer größeren Zahl von Personen stets ein völlig negatives Resultat; wurde die doppelte Menge (17,86 g) verabfolgt, so gelang der Nachweis des Glycerins im Harn auch nur unvollkommen, während nach der Darreichung von 20,08 g sich stets Spuren davon mit Sicherheit nachweisen ließen. Nach Aufnahme von 26,76 g betrug die Menge des konstant im Harn entleerten Glycerins 0,5—1 g. Der Grenzwert der aufgenommenen Glycerinmenge kann demnach auf höchstens 20 g für den Erwachsenen, also auf etwa 0,29 g auf je 1 kg Körpergewicht fixiert werden. Da der Gehalt der tierischen Fette an Glycerin nach den Untersuchungen von Hehner und

Kretschmar höchstens 5 Proz. beträgt, so würde, selbst wenn man den oben gefundenen Grenzwert halbiert, und wenn man die im Körper in 24 Std. zersetzte Fettmenge zu 200 g annimmt, dieser Befund der Annahme nicht widersprechen, daß die Fettzerlegung durch eine Spaltung in Glycerin und Fettsäure eingeleitet wird. (*Arch. Physiol.* 1902. 93, 269.)  $\omega$

### Über den wahren Harnstoffgehalt des menschlichen normalen Harns und eine Methode, denselben zu bestimmen.

Von Wm. Ovid Moor.

Bei den seit zwei Jahren ununterbrochen fortgesetzten Untersuchungen des menschlichen Harns war es dem Verf. stets aufgefallen, daß die Quantität des Harnstoffes, die er aus dem Harn bei peinlichster Vermeidung irgend welchen Verlustes gewinnen konnte, bedeutend geringer war, als man nach den Angaben der Lehrbücher der Chemie erwarten konnte. Die Arbeit Liebig's, welcher der einzige Forscher war, der durch tatsächliche Extraktion des Harnstoffes aus dem menschlichen Harn die Ergebnisse seiner Methode der Harnstoffbestimmung zu kontrollieren suchte, gab dem Verf. Anstoß, den aus dem menschlichen Harn auf direktem Wege gewonnenen Harnstoff auf seine Reinheit zu prüfen, um dadurch möglicherweise die Erklärung zu finden, warum es ihm niemals gelungen war, aus dem menschlichen Harn auch nur annähernd diejenige Quantität  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  darzustellen, welche nach den Ergebnissen der verschiedenen Methoden der Bestimmung erwartet werden durfte. Die Untersuchungen, und zwar zuerst das Verhalten des Harnstoffes zum Permanganat, brachten die Gewißheit, daß der Harnstoffgehalt des normalen menschlichen Harns um ein bedeutendes überschätzt worden war. Aus den weiteren Untersuchungen geht folgendes hervor: 1. Die Liebig-Pflügersche Methode bezieht sich nicht auf den Gesamtstickstoff des Harns, da durch die Baryt- und Silberfällung das Hämatoporphyrin, das Urochrom, Xanthinbasen, ein Teil der Harnsäure, Farbstoffe und Sulfoeyanwasserstoff gefällt werden. Die Resultate der anderen Methoden stehen deshalb denen der Liebig-Pflügerschen ganz nahe. 2. Das Gewicht des vorsichtig extrahierten Harnstoffes entspricht dem vermeintlichen Harnstoffgehalte des Harns. 3. Der extrahierte Harnstoff zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur in den meisten Fällen mehr als die Hälfte seines Gewichtes kristallisiertes Kaliumpermanganat. 4. Diese leichte Oxydierbarkeit des alkoholischen Harnextraktes kann weder durch die Gegenwart von Harnstoff, noch durch die Harnsäure, das Kreatinin, die Hippursäure oder durch das Urochrom bedingt sein. 5. Der leicht oxydierbare Bestandteil des Harnextraktes kann selbst durch Amylalkohol vom Harnstoff nicht getrennt werden, trotzdem er im Amylalkohol unlöslich ist, während der Harnstoff in demselben löslich ist. 6. Nach mäßiger Oxydation des neutralen Harns mit Zinkpermanganat kann der Harnstoff durch Äthyl-Amylalkohol frei von Beimengungen extrahiert werden. 7. Der Äthyl-amyloalkoholische Auszug des Harns wird am zweckmäßigsten mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol von 95° titriert, wobei eine 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Amylalkohol als Indikator dient. 8. Der Harnstoff des menschlichen normalen Harns ist bis jetzt mindestens um das Doppelte überschätzt worden. (*Ztschr. Biolog.* 1902. 44, 121.)  $\omega$

### Über den Fluorgehalt der Knochen und Zähne. II. Mitteilung.

Von Jodlbauer.

Verf. bespricht die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Fluors und kommt zu dem Schlusse, daß zum quantitativen Nachweise kleinster Mengen von Fluor die Hempelsche Methode am zweckdienlichsten ist, da bei der Entkohlenäsauerung der Aschen leicht Fluorverluste eintreten. Er machte daher neue Bestimmungen des Fluors in den Knochen und Zähnen verschiedener Tiere mit der Hempelschen Methode; aus diesen Untersuchungen geht hervor: 1. Herbivoren und Karnivoren zeigen im Fluorgehalte ihrer Knochen keinen wesentlichen Unterschied. 2. Der Gehalt an Fluor im Knochen schwankt bei einzelnen Tieren ziemlich bedeutend (von 0,05—0,32 Proz.). Die Resultate stimmen ziemlich überein mit denen von Carnot; die Fluorwerte, die Gabriel fand, sind zu klein. Nach seinen Analysen schwankt der Fluorgehalt von Knochen und Zähnen in der Regel zwischen 0 und 0,05 Proz. Noch geringere Fluormengen gab Harms an, nach welchem der Fluorgehalt zwischen 0,005—0,022 Proz. schwankt. 3. Die glatten Knochen der einzelnen Tiere sind fluorärmer als die Röhrenknochen. 4. Auch in den verschiedenen Röhrenknochen scheint der Fluorgehalt nicht gleichmäßig zu sein. Die Oberschenkel z. B. scheinen mehr Fluor als die Unterschenkel zu enthalten. Inwieweit vielleicht die Funktion des Knochens oder seine Ernährung hierbei eine Rolle spielt, muß unentschieden bleiben. Verf. untersuchte ferner die Knochen von neugeborenen Kaninchen und Meerschweinchen und fand, daß die Vermutung von Harms, das Fluor sei nur ein accessorischer Bestandteil der Knochen, d. h. als nicht zur Konstitution gehörig aufzufassen, nicht aufrecht erhalten werden kann. Fluor ist ein beständiger Bestandteil der Knochen und auch bei Neugeborenen in ziemlich gleichen Mengen enthalten, wie bei Erwachsenen. Da es sich gezeigt hatte, daß bezüglich des Fluorgehaltes in Knochen zwischen Herbivoren und Karnivoren kein Unterschied besteht, die Unterschiede vielmehr individueller Art sind, beschränkte sich

Verf. bei den Zahnanalysen auf menschliche Zähne und Hundezähne. Die menschlichen Zähne, welche Leichen im Alter von 20—30 Jahren entnommen wurden, waren völlig gesund und nicht abgenutzt. Er fand, daß die Zähne mehr Fluor als die Knochen enthalten, und zwar ist es der Schmelz, welcher dieses Mehr bedingt. Der Fluorgehalt nimmt von den vorderen Zähnen zu den hinteren zu. Auch die Zahnkeime enthalten bereits Fluor, und zwar mehr als die ersten Zähne; auffallend ist der sehr geringe Fluorgehalt der Unterkiefer in diesem Entwicklungsstadium, was den Eindruck macht, als würde dem Unterkiefer zu dieser Zeit zu gunsten der Zahnanlage Fluor entzogen. (*Ztschr. Biol.* 1902. 44, 259.)  $\omega$

### Findet Übergang des Futterfettes unmittelbar in die Milch statt oder nicht?

Von S. Paraschtschuk.

Verf. führte seine Versuche mit einer Kreuzungsziege aus, welche als Futter Luzerneheu, Gerstenstrohhäcksel, Erdnußkuchenmehl und Weizengrieskleie erhielt. Die zu prüfenden Substanzen wurden dazu als Beifutter Mittags mit gekochten Kartoffeln verabreicht, und die aus der nächsten Abend- und darauf folgenden Morgenmilch erhaltene Butter darauf untersucht. Die Versuche ergaben, daß die bei der Fütterung von Jodfett in der Milch nachweisbare Jodfettverbindung nicht im Körper neu gebildet wird, sondern unmittelbar aus dem Futter stammt, und daß auch andere Fette des Futters in die Milch übergehen, so daß an einem direkten Übergange von geringen Mengen Futterfett in die Milch nicht mehr zu zweifeln ist. (*Ber. d. landw. Instit. d. Univ. Halle* 1902. 16, 117.)  $\omega$

### Einige Beobachtungen über die Biuret-Reaktion, über die Zuckerreaktion mit alkalischer Kupferlösung, sowie über Blutreaktionen.

Von E. Schaer.

Zum Eintritt der Biuret-Reaktion sind nicht ausschließlich kaustische Alkalihydroxyde, ebenso wenig Kupfersulfat erforderlich, sondern man erhält die Reaktion auch unter Verwendung anderer löslicher anorganischer und organischer Kupfersalze. Das Kalium- oder Natriumhydroxyd kann durch zahlreiche andere, zum Teil stark, zum Teil nur sehr schwach alkalisch reagierende Körper ersetzt werden. Zu den zuerst genannten Verbindungen gehören Baryum- und Calciumhydroxyd, Natriumcarbonat, Ammoniak, ferner Trimethyl- und Triäthylamin, Piperidin, sowie Coniin; unter den nur schwach basischen Körpern sind Magnesiumoxyd und Atropin zu erwähnen. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen erhält man bei Verwendung von anderen, stärker oder schwächer basischen Körpern, wie Natriumbicarbonat und -phosphat, Borax, basischem Bleiacetat, Morphin und Strychnin, Anilin, Diphenylamin, keine Biuretreaktion, ebenso wenig, wenn man die Alkalihydroxyde durch Cyanide ersetzt. Ähnlich wie bei der Biuretreaktion liegen die Verhältnisse bei der Zuckerreaktion mit alkalischer Kupferlösung, denn das Natriumhydroxyd kann durch Calcium- und Baryumhydroxyd, sowie durch Magnesiumoxyd ersetzt werden; ebenso wie diese Körper wirken Alkalicarbonate, Borax, während Natriumphosphat, Natriumsalicylat ohne Wirkung sind. Auch einige Alkaloide, z. B. Piperidin, Coniin und Nicotin, reduzieren Kupferoxyd bei Gegenwart von Glykose. Anilin, sowie Cyanide verhalten sich bei der Zuckerreaktion ebenso indifferent, wie bei der Biuretreaktion. Diese aktivierende Wirkung mancher, selbst schwach alkalischer Körper ist deshalb von Interesse, weil man unter Umständen kleine Mengen dieser Verbindungen in pathologischen Harnen mittels Traubenzuckers und neutraler Kupfersalzlösung nachweisen kann. Zum Nachweise von Blut dürfte sich neben der Reaktion mit Guajakonsäure die Aloin-Blutreaktion, welche auf der Bildung von Aloinrot beruht, empfehlen. Bei der Ausführung wird der Blutfarbstoff mit konzentrierter (70—75-proz.) Chloralhydratlösung aufgenommen, mit einer schwachen Aloin-Chloralhydratlösung vermischt und mit einer Wasserstoffsäureoxyd-lösung überschichtet. Nach einiger Zeit entsteht eine violettrote Zone, welche allmählich in eine gleichmäßig rote Farbe der Aloinlösung übergeht. Nach der Ansicht des Verf. sind die gegen die Guajakonsäure-, sowie Aloin-Blutreaktion erhobenen Einwände nicht stichhaltig, vorausgesetzt, daß die Reaktionen mit der nötigen Sachkenntnis ausgeführt werden. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 1.)  $st$

### Wirkung des Kalkhydrates auf gekochte Stärke und Anwendung dieser Reaktion zur Behandlung der Diabetiker.

Von A. Capparelli.

Wird Stärkekleister mit so viel Kalkwasser gemischt, wie nötig ist, um eine schwache, aber doch mit den empfindlichsten Reagentien erkennbare alkalische Reaktion zu erhalten, und die so erhaltene Flüssigkeit mit Speichel oder Pankreatin bei der normalen tierischen Temperatur versetzt, so kann man feststellen, daß die Umwandlung der Stärke in Zucker nicht stattfindet. Da eine der Verzuckerung der Stärke günstige Bedingung in einer schwachen Azidität des Mittels besteht (der Speichel hat in der Tat eine schwach saure Reaktion, und wahrscheinlich vollzieht auch die Verzuckerung im Zwölffingerdarm sich in einem schwach sauren, von der Galle nicht ganz neutralisierten Mittel), so kann diese hemmende Eigenschaft des Kalkes einfach einer Neutralisation dieser Azidität zugeschrieben werden. Übrigens hat Verf. bemerkt, daß die



Stärke aus ihrer wässrigen filtrierten Lösung bei Zusatz von Kalkwasser in Flocken ganz niedergeschlagen wird, so daß nach nochmaliger Filtration in dem Filtrate durch Jod keine Spur Stärke mehr erkennbar ist. Auch diese unlöslichmachende Wirkung des Kalkwassers kann mit seiner gärunghemmenden Wirkung verbunden werden. — Verf. hat nun versucht, ob die genannte Tatsache benutzt werden könnte, um die Bildung des Zuckers bei den Diabetikern zu verhindern oder zu mäßigen. Bei zwei einer gemischten Diät unterworfenen Diabetikern sank nach einer täglichen Darreichung von 300—400 cem Kalkwasser nach einer von 1—3 Monaten verlängerten Kur die Menge des täglich durch den Harn ausgeschiedenen Traubenzuckers von 35 bezw. 15 Prom. auf 15 bezw. 2—3 Prom. Wurde die Darreichung des Kalkwassers unterbrochen, so war ein Zuwachs des ausgesonderten Zuckers erkennbar. (Arch. ital. de biol. 1902. 38, 267.)

### Über ein neues Produkt der Pankreaselbstverdauung.

Von Fritz Baum.

Der neue Körper, welcher in Beziehung zum Skatol zu stehen scheint und deshalb Skatosin genannt wird, wurde in Form seiner Benzoylverbindung isoliert, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 169° krystallisiert und nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}N_2O_2(C_7H_5O)_4$  haben dürfte, beim Schmelzen mit Kali starken skatolähnlichen Geruch entwickelt; nach dem Verseifen fällt die freie Base aus der wässrigen Lösung durch Phosphorwolframsäure aus, auch gibt sie mit Bromwasser einen gelben Niederschlag. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 438.)

### Weiteres über Skatosin.

Von Robert E. Swain.

Verf. hat einen zuverlässigen Weg zur Darstellung der Benzoylverbindung gefunden, bestätigte die Resultate Baums und stellte das salzsaure Salz des Skatosins dar, für welches sich aus der Analyse die auffallende Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}N_2O_2 \cdot 3HCl$  ergibt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 442.)

### Über jodierte Spaltungsprodukte des Eiweißes.

Von A. Oswald.

Durch Spaltung jodierter Eiweißkörper zu jodhaltigen Spaltungsprodukten zu gelangen und aus deren Art die Natur der jodbindenden Gruppe zu ermitteln, versuchte Verf. mit wenig befriedigendem Resultate. Er ging deshalb dazu über, die schon bekannten Spaltungsprodukte zu jodieren. Es wurden die Ausgangsmaterialien aus Pepton Witte nach der Fraktioniermethode von Pick dargestellt und der Jodierung teils nach dem Verfahren von Kurajeff, teils nach dem von Blum und Vaubel unterworfen, welche beide identische Resultate ergaben. Die Analysen der gewonnenen Jodkörper ergaben im Mittel:

| Jodprodukt aus       | Proz. C | Proz. H | Proz. N | Proz. S | Proz. J |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Protalbumose . . .   | 46,44   | 5,71    | 15,17   | 1,52    | 12,45   |
| Heteroalbumose . . . | 45,04   | 5,57    | 15,48   | 1,59    | 10,23   |
| Albumose A . . .     | 46,57   | 5,86    | 15,17   | 1,82    | 12,18   |
| „ B . . .            | 46,21   | 5,99    | 15,06   | 1,45    | 14,58   |
| „ C . . .            | 46,32   | 6,48    | —       | 1,07    | 14,67   |

Die Jodalbomosen verhalten sich wie ungespaltene Jedeiweißverbindungen gegen Säuren und Alkalien. Sie zeigen die Farbreaktionen der Eiweißkörper außer denen von Millon und Adamkiewicz. Von verdünnter salpetriger Säure wird kein Jod abgespalten, wohl aber von rauchender Salpetersäure. Mit Silbernitrat verbinden sie sich zu einer in Wasser unlöslichen, in Alkali und Säure löslichen Verbindung. Bleischwärenden Schwefel enthalten sie nicht. Die Peptone nehmen Jod auf, doch gelang die Isolierung analysenreiner Verbindungen nicht; der Jodgehalt scheint gegen 11 Proz. zu betragen. Dabei entsteht zuweilen ein die Biuretreaktion nicht gebender, 20—22 Proz. Jod enthaltender Körper. — Da die wenig Tyrosin und kein Indol liefernde Heteroalbumose und die indol- und tyrosinreiche Protalbumose in ihrem Jodaufnahmevermögen so wenig differieren, kann dies nicht ausschließlich der Tyrosingruppe zukommen, ebenso wenig dem indolliefernden Komplex. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 391.)

### Über die Giftigkeit gewisser Equisetum-Arten. (Vorläuf. Mitteilung.)

Von C. E. J. Lohmann.

Verf. hat die verschiedenen Equisetum-Arten, Equisetum arvense, E. palustre, E. silvaticum, E. limosum, E. pratense, E. maximum, auf ihre Giftwirkung bei Tieren geprüft und gefunden, daß Equisetum palustre besonders zu fürchten ist und in geringerem Grade auch das allerdings viel weniger häufige Equisetum silvaticum. Verf. hat aus Equisetum palustre ein organisches Gift hergestellt, welches subkutan injiziert, tödlich wirkte. Einspritzungen mit Lösungen aus den übrigen Equisetum-Arten erwiesen sich als nicht giftig. Verf. wird weitere Versuche über diese Frage ausführen. (Journ. Landwirtsch. 1902. 50, 397.)

### Weitere Beiträge zur Kenntnis der wirksamen Bestandteile des Krötenhautdrüsensekretes.

Von Edwin S. Faust.

Phisalix und Bertrand wollen in dem Drüsensekrete neben dem Bufotalin eine in Alkohol lösliche Substanz „Bufötenin“ gefunden haben,

welche lähmend auf das Zentralnervensystem einwirkt. Verf. sucht dies dadurch zu widerlegen, daß er die lähmende Wirkung einer wässrigen Lösung des Alkoholauszugrückstandes mit der einer die gleiche Herzwirkung bedingenden Menge reinen Bufotalins vergleicht. Beide Präparate rufen die vollständige Lähmung in annähernd gleicher Zeit hervor und zwar ziemlich lange nach Eintritt des Herzstillstandes. — Ferner hat Bertrand das vom Verf. aufgefundene Bufonin für gewöhnliches linksdrehendes Cholesterin angesprochen. Es werden demgegenüber die Unterschiede beider Substanzen und der daraus erhaltlichen Chloride hervorgehoben. Es ist aber wahrscheinlich, daß Bufonin aus Cholesterin entsteht, und möglich, daß diese Umwandlung nur zu bestimmten Zeiten, im Zusammenhange mit der Geschlechtstätigkeit, vor sich geht. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 1.)

### Die Verwendung der Borsäure in der inneren Medizin.

Von G. Merkel.

Verf. verabreichte täglich 2 g Borsäure in 1 l Wasser und stellte bei 7 von den behandelten 11 Patienten Klagen über Magenbeschwerden bezw. Durchfälle fest. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 100.)

### Über Merkurol.

Von Heinrich Dreesmann.

Merkurol ist eine Quecksilberverbindung der Nucleinsäure, ein bräunlich weißes Pulver mit etwa 10 Proz. Quecksilber. In Wasser ist es, besonders in der Wärme, leicht löslich, die Lösungen sind mit eiweißhaltigen Flüssigkeiten klar, ohne Koagulation, mischbar und werden auch durch Alkalien nicht verändert. Mit dem Präparate wurden gute Erfolge bei Ulcus cruris und anderen chronisch-geschwürigen Prozessen (2- bis 5-proz. Salbe), bei stark granulierenden Wunden und Ulcus molle (Streupulver) bei Gonorrhoe (Injektion von 0,5- bis 2-proz. Lösung) und bei Lues (innerlich 0,05—0,1 g zweimal täglich) erzielt. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 208.)

### Über die therapeutische Verwertbarkeit der Abrotanol-Pastillen.

Von G. Helfer.

Die Pastillen, von Hell & Co. in Troppau hergestellt, sind eine Kombination des Extraktes von Artemisia Abrotanum mit Menthol. Ihre Hauptwirkung ist adstringierend, desinfizierend und magenstärkend, sie werden daher als ideales Obstipans und Stomachicum bezeichnet. In allen Fällen von akutem oder chronischem Magendarmkatarrh wurden gute Erfolge erzielt. Besonders wird Herabsetzung der gesteigerten Peristaltik, der Kolikschmerzen, der Hypersekretion seitens der Schleimhaut und Verminderung der pathogenen Keime hervorgehoben. (Wiener med. Pr. 1903. 44, 110.)

### Über die Anwendung des Pyramidons bei Typhus abdominalis.

Von L. Byk.

Die Herabsetzung der Temperatur, sowie der spätere Wiederanstieg erfolgten allmählich, daher ohne Kollapserscheinungen bezw. Schüttelfrost. Ein mäßiger Schweißausbruch trat ein, und das Sensorium wurde frei. Die Temperaturerniedrigung ging bis zu 4°. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 51.)

### Über Yohimbin-Spiegel.

Von Fritz Euler-Rolle

Die Erfolge auf dem bisher fast ausschließlich behandelten Gebiete der auf neurasthenischer, paralytischer Grundlage beruhenden Impotenz werden als geradezu glänzende bezeichnet. Aber auch bei diabetischer und saturninischer Impotenz wurden teilweise und selbst bei Tabikern vorübergehende Erfolge erzielt. (Wiener med. Bl. 1903. 26, 73.)

### Über Myogen, ein neues Eiweißpräparat.

Von R. O. Neumann.

Myogen ist nach dem Prospekt reines tierisches Eiweiß, das nach den Informationen des Verf. aus dem Blutsrum frisch geschlachteter Rinder gewonnen wird. Es bildet ein bräunlich graues, äußerst feines, geruchloses Pulver, das im Geschmacke an Leim erinnert, in Wasser unlöslich ist, damit aber nach kurzer Zeit, besonders in der Wärme, aufquillt. Durch Pepsinsalzsäure wird es in der gleichen Zeit wie Fleisch gelöst. Es werden ferner mit diesem Präparate hergestellte Myogencakes in den Handel gebracht, welche ihrer Zusammensetzung nach ein Nahrungsmittel in konzentrierter Form darstellen. Die Analyse beider Präparate ergab in Proz.:

|                       | Wasser | Stickstoff | Auf Eiweiß berechnet | Ätherextrakt | Asche | Kohlenhydrate |
|-----------------------|--------|------------|----------------------|--------------|-------|---------------|
| Myogen . . .          | 12,2   | 13,32      | 83,25                | 0,2          | 1,2   | —             |
| Myogencakes 9,3 . . . | 3,97   | 21,81      | 12,5                 | 1,1          | 52,7  |               |

Stoffwechselversuche ergaben, daß das neue Nahrungsmittel nur um geringes weniger gut als Fleisch ausgenutzt, und daß die resorbierte Menge gut assimiliert wird. Die Cakes sind dem Pulver wegen des bedeutend angenehmeren Geschmackes und der geeigneten Zusammensetzung vorzuziehen. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 106.)

## Über freie Rezeptoren von Typhus- und Dysenteriebazillen und über das Dysenterietoxin.

Von M. Neisser und K. Shiga.

Wenn Typhuskulturen durch einstündiges Erhitzen, aufgeschwemmt in physiologischer Kochsalzlösung, abgetötet werden, so gehen in die Flüssigkeit Rezeptoren über, denn dieselbe vermag, bakterienfrei filtriert, Agglutinine von Immunsorum zu binden und auch selbst die Bildung von Immunsorum anzuregen. Dies erfolgt sogar besser als mit Bakterienleibern, weil die Flüssigkeit für Kaninchen und Meerschweinchen ungiftig ist. Das so gewonnene Immunsorum wirkt nicht nur stark agglutinierend, sondern auch baktericid; die letzte Eigenschaft ist stark vermindert, wenn die Kultur auf 75° statt auf 60° erhitzt wurde. Analog läßt sich eine rezeptorenhaltige Flüssigkeit aus Shigas Dysenteriebazillen gewinnen. Die Immunisierung mittels derselben erfordert aber weit größere Vorsicht, weil diese Flüssigkeit giftig ist. Sie enthält das zuerst von Conradi entdeckte Darmgift, das hiernach bei 60° nicht inaktiviert wird. Bei 75° hingegen erfährt es starke Abschwächung. Durch Alkohol-Äther kann es ausgefällt werden. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 61.)

## Über einige Eigenschaften agglutinierender, sowie auch anderweitiger spezifischer Serumarten.

Von W. Beljaeff.

Die Beobachtung von Kraus, daß spezifische Sera mit den zu deren Erzeugung benutzten Körpern spezifische flockige Niederschläge geben, ist mit deren Agglutinationsvermögen in Beziehung gebracht worden. Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, daß kein Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen besteht. (Centralbl. Bakteriologie 1903. 33, 293.)

Weitere Untersuchungen über die entgiftenden Ionenwirkungen und die Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen. Von Jacques Löb und William J. Gries. (Arch. Physiol. 1902. 93, 249.)

Vergleichende pharmakologische Untersuchungen über die Wirkung von Giften auf einzellige Organismen. Von W. Korontschewsky. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1902. 49, 7.)

Über Bakterienhämolyse, im besonderen das Colilysin. Von Heinrich Kayser. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 118.)

Über Präzipitine und Lysine. Von Franz Fuhrmann. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 417.)

Über Quecksilberbindung im Urin. Von August Laqueur. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 51.)

Eine Studie über ein hämolytisches Komplement im Kaninchenserum Von J. Edwin Sweet. (Centralbl. Bakteriologie 1903. [I] 33, 208.)

Über das polyvalente Streptokokkenserum, bereitet durch menschliche Streptokokkenstämme ohne Tierpassage. Von Tavel. (Centralbl. Bakteriologie 1903. [I] 33, 212.)

Einige Bemerkungen über die Schutzkörper und über ihre Beziehung zur Virulenz der Bakterien. Von E. W. Amley Walker. (Centralbl. Bakteriologie 1903. [I] 33, 297.)

Über die Unterscheidung von Menschen- und Tierknochen mittels der Wassermannschen Differenzierungsmethode. Von Alb. Schütze. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 62.)

Über die Bindung hämolytischer Amboceptoren. Von J. Morgenroth. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 61.)

Über die Anwendung des Adrenalins als Hämostatikum in Fällen verzweifelter Blutung. Von Otto Lange. (Münchener mediz. Wochenschrift 1903. 50, 62.)

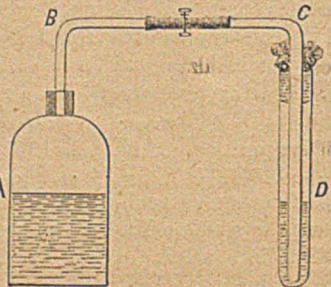
Neuere ausgedehntere Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung des Icthoforms bei den Erkrankungen des Magen-Darmkanals. Von Jos. Winterberg. (Wiener med. Bl. 1903. 26, 41.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Apparat zur Bereitung anaerober Kulturen in Flüssigkeitsmedien.

Von Walter H. Jollyman.

Der Apparat besteht aus einer Flasche mit rundem Boden oder einer dickwandigen Flasche *A*, die mit einem einfach durchbohrten Stopfen versehen ist, durch welchen ein rechtwinkelig gebogenes Manometerrohr *B* hindurchgeht. Dieses ist durch ein Stück dickwandigen Gummischlauches mit einem anderen rechtwinkelig gebogenen Glasrohr *C* verbunden, welches durch einen Wattepfropfen in ein Reagenrohr oder eine kleine Flasche *D* gesteckt ist. Der Gummischlauch trägt einen Quetschhahn. Nachdem der Apparat mittels feuchter Hitze sterilisiert ist, wird die Flasche mit dem erforderlichen Flüssigkeitsmedium beinahe gefüllt. Etwa 15 cm davon bringt man in das Reagenrohr *D*. Sodann sterilisiert man den ganzen Apparat je 1/2 Stunden lang an zwei aufeinander folgenden Tagen im Dampfapparate, indem der Quetschhahn offen



ist und das Rohr *C* in die Höhe über die Flüssigkeit in *D* gezogen wird. Am dritten Tage wird die Flasche in ein Calciumchloridbad (eingetaucht bis zum Halse) gestellt, welches auf einer Temperatur von etwa 120° C. gehalten wird, bis alle Luft ausgetrieben ist (5 Minuten genügen zur Verdrängung von 50 ccm Luft); das Rohr *C* wird dann in die Flüssigkeit wieder hinuntergeschoben und der Quetschhahn festgeschraubt. Um die Flüssigkeit in der Flasche zu impfen, muß man eine flüssige Kultur oder Bouillon-Emulsion verwenden. Das Rohr *C* wird vom Reagenrohr entfernt und in die Kultur eingetaucht. Beim Öffnen des Quetschhahnes wird die infizierte Flüssigkeit in die Flasche gesogen. Sobald eine genügende Menge übergegangen ist, wird der Quetschhahn wieder geschlossen. (The Analyst 1903. 28, 5.)

### Zur Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung.

Von W. Hesse und Niedner.

Gegenüber den Einwänden von P. Müller<sup>11)</sup> verteidigen die Verf. die Zweckmäßigkeit des von ihnen angegebenen Nährbodens<sup>12)</sup>. Sie halten es für wichtig, zunächst möglichst alle in Wasser vorhandenen Keime festzustellen; die qualitative Prüfung der Arten wird um so mehr Erfolg versprechen, je vollständiger ihre Kolonien zur Entfaltung kommen. Ein außerordentlicher Vorzug des Nährbodens besteht ferner darin, daß er leicht überall in der gleichen Beschaffenheit hergestellt werden kann, und daß hierdurch die an verschiedenen Orten und von verschiedenen Untersuchern gefundenen Werte erst vergleichbar werden. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 179.)

### Über die Abtötung der Tuberkelbazillen in 60° warmer Milch.

Von W. Hesse.

Mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Smith, daß Tuberkelbazillen in 60° warmer Milch binnen 15–20 Min. absterben, wenn nur die Hautbildung verhindert wird, hat Verf. die Dresdener Molkerei Gebr. Pfund veranlaßt, ihre Milch dementsprechend zu pasteurisieren. Die durch ein Kiesfilter vorgereinigte Milch wird in einem Schöne-mannschen Milcherhitzer auf 60° vorgewärmt, dann in großen doppelwandigen Behältern, zwischen deren Wände nötigenfalls Dampf eingeführt wird, 20 Min. lang auf genau 60° gehalten, während sie durch ein langsam gehendes Rührwerk ständig in Bewegung bleibt, dann sofort auf 8° abgekühlt. Besondere Versuche zeigten, daß unter diesen Bedingungen sowohl Tuberkelbazillen, als auch Choleraspirillen, Typhus- und Diphtheriebazillen, Bact. coli commune, Streptokokken, Staphylococcus aureus und albus zu Grunde gehen. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 175.)

### Tuberkelbazillenzüchtung aus Bakteriengemischen und Formaldehyddesinfektion.

Von Carl Spengler.

Verf. hat gefunden, daß bei Einwirkung von Formaldehyddämpfen auf tuberkulöses Sputum die Tuberkelbazillen nicht abgetötet werden, vielmehr alle anderen Bakterien überleben und deshalb, wenn sie auch etwas geschwächt erscheinen, nach dieser Behandlung besonders leicht gezüchtet werden können. Zweckmäßig wird während der Formalin-einwirkung etwas Pankreatin zugefügt. Dabei erweisen sich nicht nur die normal färbaren Tuberkelbazillen als lebens- und entwickelungsfähig, sondern auch Involutionsformen, die sogen. Splitter. Die Formalin-desinfektion hält Verf. deshalb bei Phthisikerräumen für gänzlich ungeeignet. Besonders wendet er sich gegen das Verfahren von Flügge. Für die Wirkung des Formaldehydgases sei nicht die gleichzeitige Erzeugung von Wasserdampf, sondern die vorherige Durchfeuchtung der Objekte von Bedeutung, ferner eine gewisse, aber nicht zu weit gehende Erhöhung der Temperatur. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 90.)

### Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von C. Spengler.

Von C. Flügge.

Die Einwände gegen die Breslauer Desinfektionsmethode werden zurückgewiesen, da alles, was Spengler anführt, vom Verf. und seinen Schülern längst erkannt und berücksichtigt ist. Dies gilt namentlich für die mangelhafte Einwirkung auf größere Sputanteile, für welche Verf. deshalb die Sublimatdesinfektion vorgeschrieben hat. Solche leicht entdeckbaren Infektionsquellen hält Verf. aber für weniger bedenklich als die im ganzen Raume verteilten und angetrockneten Tröpfchen. Für diese aber bietet die Formaldehydmethode das beste Desinfektionsmittel. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 115.)

### Experimentelle Untersuchungen über Bakterienantagonismus. I.

Von A. Lode.

Auf einer dicht mit Kolonien von Micrococcus tetragenus besäten Gelatineplatte war eine nahezu kreisförmige Stelle von solchen frei geblieben, zeigte dafür eine kleine zarte Kulturmasse, welche auch bei weiteren Übertragungen die Fähigkeit zeigte, das Wachstum des Tetragenus, sowie ferner des Anthraxbazillus, Staphylococcus pyogenes aureus, Hühnercholera-bazillus stark, das des Typhusbazillus, des Mäusetyphus-

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 341.

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 35.

bazillus und des Choleravibrio in geringerem Grade zu hemmen. Diese Kultur enthielt einen großen, meist in Diploform gelagerten Coccus. Als Ursache der Hemmung erwiesen sich Stoffwechselprodukte, welche besonders bei reichlichem Luftzutritte gebildet werden. Bouillonkultur, in dünner Schicht und unter häufigem Schütteln gehalten, dann steril filtriert, zeigte die antagonistische Wirkung stark auch für Choleravibrio, Typhusbazillus und Bacterium coli commune. Säure- oder Alkaliwirkung konnte durch die Versuche ausgeschlossen werden, ebenso Enzymwirkung. Die wirksame Substanz ist dialysierbar, geht in Alkohol, nicht in Äther über, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, wird aber durch längeres Erhitzen in strömendem Wasserdampf zerstört. Versuche, die Infektion von Mäusen mit Tetragenus durch vorherige, gleichzeitige oder nachfolgende Anwendung des Antagonisten oder seiner Stoffwechselprodukte zu paralisieren, gaben völlig negative Ergebnisse. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 196.) *sp*

Beiträge zur Aktinomykoseforschung. Von Victor E. Mertens. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 45.)

Über eine unter dem Bilde des Typhus verlaufende, durch einen besonderen Erreger bedingte Epidemie. Von H. Conradi, W. v. Drigalski und G. Jürgens. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 141.)

Zur Gonokokkenfärbung. Von Arthur von Wahl. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 239.)

12. Technologie.

Amerikanisches Opalescentglas.

Von Alexander.

Da das Opalescentglas beim Schmelzen in offenen Häfen bald zu durchscheinend, bald zu opak ausfällt, ist der Boëtius-Ofen mit überdeckten Häfen, welche der Reihe nach ausgearbeitet und gleichzeitig wieder voll geschmolzen werden, für dasselbe nach den bisherigen Erfahrungen der einzig geeignete Apparat. Zur Erzeugung der opalisierenden Wirkung im Glase werden dem Glassatz Feldspat und Flußspat zugesetzt; an Stelle des Kalkes treten Mennige oder kohlenaurer Baryt. Gut opalisierende Gläser geben folgende Versätze:

|                             | I.          | II.         |
|-----------------------------|-------------|-------------|
| Sand . . . . .              | 100 Gew.-T. | 100 Gew.-T. |
| Soda . . . . .              | 35 „        | 35 „        |
| Flußspat . . . . .          | 20 „        | 40 „        |
| Kohlenaurer Baryt . . . . . | — „         | 20 „        |
| Feldspat . . . . .          | 40 „        | — „         |
| Mennige . . . . .           | 5 „         | — „         |
| Natronsalpeter . . . . .    | 5 „         | — „         |

Es besteht keine Gefahr, daß der kohlenaurer Baryt bei Anwendung schwefelhaltiger Kohle Schwefel aufnimmt und das Glas sich gelb färbt; bei eventueller Abänderung des Feldspat- und Flußspat-Gehaltes wird man auch Farbglasgemenge haltbar dazu herstellen können. (Sprechsaal 1903. 36, 78.) *τ*

Krystallglasuren für Steingut.

Von C. Tittl.

Durch eingehende Versuche ermittelte Verf., daß eine Glasur von der Zusammensetzung:

|                        |  |                                     |
|------------------------|--|-------------------------------------|
| 0,28 K <sub>2</sub> O  | } 1,67 ZnO + 0,12 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4,82 SiO <sub>2</sub> + 0,50 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zusammengesetzt aus: | 23,46 Gew.-T. kalzinierter Potasche |
| 0,50 Na <sub>2</sub> O |  | 8,00 „ Kalkspat                     |
| 0,08 CaO               |  | 27,58 „ Baryumcarbonat              |
| 0,14 BaO               |  | 191,00 „ kryst. Borax               |
|                        |  | 135,27 „ Zinkoxyd                   |
|                        |  | 66,72 „ Feldspat                    |
|                        |  | 246,00 „ Sand von Hohenbocka        |

sehr gute Resultate ergab. Als Masse wurde folgende Mischung verwendet:

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| 556 Gew.-T. Rörstrandfeldspat | } Soll diese Masse als Gießmasse verwendet werden, so wird sie, wie folgt, zubereitet: 100 kg trockene Masse + 200 g Ammoniak soda + 50 l Wasser. |
| 1050 „ Löhthainer Ton         |   |
| 750 „ Zettlitzer Kaolin       |   |
| 760 „ Sand von Hohenbocka.    |   |

Für die Herstellung der Krystallglasuren ist es zweckmäßig, die Steingutgefäße nicht, wie sonst üblich, zuerst scharf zu brennen und dann die Glasur bei schwachem Feuer einzubrennen, sondern die Erzeugnisse zunächst schwach zu verglühen bei etwa Segerkegel 08; dann werden dieselben, wenn zugleich farbige Effekte erzielt werden sollen, mit den bekannten Farblösungen in Glycerin behandelt, abermals schwach ausgeglüht und sodann glasiert. Mit der Glasur erhalten die Erzeugnisse das schärfere Feuer bei Segerkegel 2, eine Temperatur, bei welcher obige Masse sich fest und gut brennt. Das Abkühlen der Geschirre geschieht, wie bekannt, möglichst langsam. (Sprechsaal 1903. 36, 151.) *τ*

Über das Vergießen der Naphthabohrlöcher mit Zement.

Von N. von Loesch.

Die Mitteilung ist vorwiegend technischer Natur, beschreibt die bisherige Arbeitsweise und macht neue Vorschläge. Da in den über 200 Faden tiefen Bohrlöchern ein bedeutender Wasserdruck herrscht und das Bohrwasser außerordentlich salzhaltig ist, wurde die Beeinflussung des Zementes durch diese Umstände von E. Schwarz besonders geprüft. Es wurden vergleichende Untersuchungen angestellt zwischen Zement, der bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unter Wasser erhärtet,

und Zement, der unter einem Druck von 25 at der Erhärtung unter Wasser überlassen wurde. Beim Reißen der Probekörper nach 7 Tagen zeigte sich, daß ein Unterschied nicht zu merken war. Die Festigkeit war die gleiche und betrug durchschnittlich 44 kg auf 1 qcm. Da das in dem Bohrwasser vorkommende Magnesiumchlorid und -sulfat besonders schädlich auf den Zement wirken, ist ein Anmachen desselben mit destilliertem Wasser (Kesseldampfwasser) erforderlich. Stark tonerdehaltige Zemente sind im allgemeinen dem Angriffe der Salze des Bohrwassers gegenüber weniger widerstandsfähig als tonerdearme Zemente, letztere sind daher vorzuziehen. — Auf die Eliminierung des Salzwassers im Bohrloche richtet Verf. beim Vergießen desselben mit Zement sein besonderes Augenmerk. (Prot. St. Petersburg. Polyt. Ver. 1902, 258.) *α*

Milleniumlicht.

Von H. Drehschmidt.

Die in die Preßgasbeleuchtung gesetzten Hoffnungen sind nur teilweise in Erfüllung gegangen, indem es nicht gelang, die Energie des Gases zu einer wesentlich höheren Lichtwirkung zu steigern, wie beim gewöhnlichen Auerbrenner. Auch ist man bei einzelnen Lampenkonstruktionen nicht viel über die Leistungen kleiner Bogenlampen hinausgekommen, so daß also die Elektrizität in dieser Hinsicht noch weiten Vorsprung hatte. Das Hydropreßgaslicht von Rothgieser (300—500 H.-K.) verlangt außerdem sorgfältige Überwachung der zum Pressen des Gases dienenden Wasserstrahlapparate. Die entsprechenden Apparate zum Kugellicht von Salzenberg<sup>13)</sup> sind kompliziert und brauchen viel Kraft, da ein Gasdruck von 1 at zur Anwendung kommt. Weiter ist man auch mit sog. Starklichtbrennern, die mit gewöhnlichem Gasdruck, aber meist sehr hohen Zugzylindern arbeiten, nicht gekommen; am meisten von denselben hat sich noch die Lukaslampe<sup>14)</sup> bewährt, die bis 600 H.-K. liefert. — Verf. hat in dem Milleniumlicht<sup>15)</sup> von Knapp und Steilberg durch Versuche im Laboratorium der Berliner städtischen Gaswerke einen Beleuchtungskörper kennen gelernt, der dazu berufen erscheint, mit dem elektrischen Bogenlichte unter allen Umständen erfolgreich in Wettbewerb zu treten, da er eine Leuchtkraft bis 1800 H.-K. zu erzeugen gestattet. Der Gasverbrauch pro 1 H.-K. beträgt 0,8 l. Das Milleniumlicht gehört zur Gruppe der Preßgasbrenner. Mittels einer Druckpumpe wird das Gas in einen Sammler gepreßt, in welchem der Druck auf 1,3 m Wassersäule erhalten wird, indem jeder Überdruck automatisch einen Umgang einschaltet, durch welchen Gas von der Druckseite wieder nach der Saugleitung zurückfließt. Der Brenner hat nur ein längeres, erweitertes Brennerrohr und einen Kopf von gleicher Weite, der durch mehrere übereinander liegende Siebe abgeschlossen wird. Der Glühkörper wird durch zwei ineinander gesteckte Glühstrümpfe gebildet, zum Nutzen der Leuchtkraft und Haltbarkeit. Messungen der Lichtwirkung in Berlin ergaben, daß die Flächenhelligkeit unter Milleniumlampen (Alexanderstraße) 49 Lux betrug, unter 15 A.-Bogenlampen (Leipzigerstr.) dagegen nur 16 Lux. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 44, 872.) *τ*

Filtermasse und ihre Bewertung.

Von A. Fischer.

Die bei der Erzeugung der Filtermassen für Bierfilterapparate gebrauchten Faserstoffe sind hauptsächlich Baumwolle, Leinen, Holz, Jute, Stroh; manchmal wird auch Asbest verwendet, selten jedoch tierische Wolle. Zur Bewertung der Filtermassen nimmt Verf. folgende Bestimmungen vor: Die Zusammensetzung und die Faserlänge (vermittelt der mikroskopischen Prüfung). Die Verteilungsfähigkeit in Wasser, die Reaktion des Wassers, die Geschmacksbeeinflussung von Bier und die Filtrierfähigkeit. Verf. untersuchte außer einer feuchten Filtermasse 12 trockene Massen; diese enthielten: Wasser 5,5—11,92 Proz., Asche 0,35—3,25 Proz. In Schwefelkohlenstoff Lösliches 0,07—0,40 Proz. Das Schwefelkohlenstoffextrakt bestand meist aus Harz und nicht aus Fett. Wasserlösliche Substanz 0,09—0,38 Proz. In Alkohol von 4 Proz. waren löslich 0,04—0,33 Proz. Das spezif. Gewicht schwankte zwischen 1,313 und 1,523. Das wässrige Extrakt war in allen Fällen neutral und zeigte in den meisten Fällen Papiergeschmack, während ein paar Proben dem Biere ölig-ranzigen Geschmack erteilten. (Letters on Brew. Hantke's Brewers School and Labor. Milwaukee. Jan. 1903. No. 2, 162.) *ρ*

Über den Zusatz von Chlorkalk zum Weichwasser.

Von G. Barth.

Im vorigen Jahre hat Černý<sup>16)</sup> auf die Vorteile hingewiesen, welche beim Vermälzen von ungelagerter Gerste durch Anwendung von Chlorkalkweiche auftreten sollen. Inzwischen hat sich auch Pestinsky günstig darüber geäußert. Verf. hat nun eine Reihe von Keimversuchen im Laboratorium in dieser Richtung ausgeführt und konnte in manchen Fällen eine Erhöhung der Keimungsenergie beobachten, ebenso wurde die Schimmelbildung immer unterdrückt. Es wurden nun einige Versuche im praktischen Betriebe durchgeführt. So wurde eine mit dampfem

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 7.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 82.

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 29.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 258.

Geruche behaftete Gerste sowohl mit wie ohne Chlorkalkzusatz zum Weichwasser verarbeitet. Hinsichtlich des Wachstums ergaben sich keine Unterschiede, bei den halben Körnern wurde die Schimmelbildung auch durch die Chlorkalkweiche nicht hintangehalten. Das Malz der Chlorkalkweiche zeigte, was auch bei solchen Malzen aus anderen Betrieben beobachtet wurde, einen eigenartigen ranzigen Geschmack. Aus den bis jetzt über den Zusatz von Chlorkalk zum Weichwasser bekannt gewordenen Mitteilungen läßt sich ersehen, daß die Verwendung von Chlorkalk in der Mälzerei doch unangenehme Folgen mit sich bringen kann und die Behandlung von dumpfen oder schlecht wachsenden Gersten mit Kalkwasser vorzuziehen ist. (Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 41.)  $\rho$

### Über eine Methode zur Bestimmung der Keimfähigkeit der Gerste.

Von Hermann Fichtner.

Vor kurzem hatte F. Urban ein Verfahren veröffentlicht, bei welchem die auf Keimfähigkeit zu prüfende Gerste einige Minuten lang in Wasser gekocht wird, worauf sich der Keimling durch einen Druck gegen das Ende aus gewissen Körnern herausdrücken läßt, aus anderen nicht. Die ersteren Körner wurden als keimfähig bezeichnet. Es wurde nun von einer gut keimenden Gerste eine größere Anzahl von unverletzten Körnern ausgesucht, ein Teil davon  $\frac{1}{4}$  Std. lang bei  $100^{\circ}\text{C}$ . erhitzt, ein anderer Teil 12 Std. in 1-proz. Sublimatlösung eingelegt. Durch den direkten Keimversuch mit diesen beiden Proben wurde eine Keimfähigkeit = 0 ermittelt, nach der Urbanschen Methode aber eine Keimfähigkeit = 100 Proz. Ferner wurden mehrere schlecht keimende Gersten auf beide Arten geprüft. Es ergab sich:

| Gerste.     | Keimfähigkeit, bestimmt durch Kochen und Ausdrücken des Keimes. |           | Keimfähigkeit, bestimmt mittels Keimversuches. |  |
|-------------|---|-----------|--|--|
|             | Proz.   |           | Proz.  |  |
| A . . . . . | 100   | . . . . . | 76,5   |  |
| B . . . . . | 99,0  | . . . . . | 64,0   |  |
| C . . . . . | 98,0  | . . . . . | 51,4   |  |

Die Urbansche Methode gibt, wie vorauszusehen war, keine Auskunft über die Keimfähigkeit, sondern nur über die Unverletztheit des Keimes und kann eine regelrechte Keimprobe nicht ersetzen. (Allgem. Ztschr. Bierbr. u. Malzfabr. 1903. 31, 62.)  $\rho$

### Trommel-Schnitzelmaschine von Selwig & Lange.

Von Fröhlich.

Diese Maschine hat sich bestens bewährt und arbeitet schon in 50 Fabriken zu allseitiger Zufriedenheit. (D. Zuckerind. 1903. 28, 246.)  $\lambda$

### Rohsaftreinigung.

Von Lehmkuhl.

Verf. spricht sich gegen das von Berkefeld angekündigte Verfahren aus, das er nur als eine Umgehung und ein Plagiat des seinigen ansieht. (D. Zuckerind. 1903. 28, 212.)  $\lambda$

### Zuckerfabrikation in Portorico.

Von Lucchetti.

Anbau und Verarbeitung des Rohres sollen rasche und große Fortschritte machen und eine baldige bedeutende Ausbreitung der Industrie verheißen. (Journ. fabr. sucre 1903. 44, 4.)  $\lambda$

### Schnitzeltrocknung mit Dampf nach Sperber.

Von Rasmus.

Das Verfahren stand in etwa 20 Fabriken in Betrieb und hat sich allerorten bestens bewährt, auch für Melasse-Schnitzel. Selbst unter ungünstigen Umständen überstieg der gesamte Kohlenverbrauch nicht 70 Proz. des Trockengutes. (D. Zuckerind. 1903. 28, 243.)  $\lambda$

### Minimalmuster für „Erstprodukt“.

Von Jacoby.

Verf. hält die Festsetzung einer Minimaltype für nötig, da die Qualität des Erstproduktes abermals zurückgegangen ist und der Export in England und Amerika, z. B. den österreichischen Rohzuckern gegenüber, Schwierigkeiten begegnet. (D. Zuckerind. 1903. 28, 245.)  $\lambda$

Der ostdeutsche Zweigverein lehnte diesen Antrag ab.  $\lambda$

### Phenolphthalein-Alkalität deutscher Rohzucker.

Von Köhler.

Auf Grund des vom „Vereine der Rohzuckerfabriken“ durch eine Umfrage gesammelten Materials zieht Verf. den Schluß, daß die Alkalität sich in eine Azidität gegen Phenolphthalein verwandeln kann, wenn die Rohzucker längere Zeit lagern, so daß Fabriken, deren Erzeugnisse während der Kampagne alkalisch waren, sie im Frühjahr oder Sommer sauer zur Ablieferung bringen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 155.)

Auf die Einzelzahlen, deren Gruppierung nicht unanfechtbar erscheint, müssen Interessenten verwiesen werden. Hervorgehoben sei aber, daß, nach den herrschenden Vorschriften, als „alkalisch“ auch die sog. neutralen, d. h. in Wirklichkeit nicht alkalischen Rohzucker attestiert werden, die sich beim Lagern natürlich ganz anders verhalten als in Wahrheit alkalische! Fraglos ist, daß die weitaus meisten Fabriken wirklich alkalische Zucker erzeugen, und daß alle sie erzeugen können; es wäre daher die Frage zu untersuchen gewesen, wie stark alkalisch die Zucker durchschnittlich mindestens sein müssen, um dauernde Haltbarkeit zu besitzen, und diese Frage führt auf das quantitative Gebiet, wohin von Rechts wegen die ganze Angelegenheit gehört.  $\lambda$

### Phenolphthalein-Alkalität der Rohzucker.

Von Kruse.

Verf. bedauert, daß Köhlers Erörterungen den Charakter einer einseitigen Streitschrift tragen, statt den einer unparteiischen Untersuchung, und macht auf das Irrige seiner Voraussetzungen und Annahmen aufmerksam. (D. Zuckerind. 1903. 28, 247.)  $\lambda$

### Überreißen von Wasser über die barometrische Höhe hinaus.

Von Greiner.

Verf. kann sich der von Lippmann an der Hand der Weißschen Darlegungen gegebenen Erklärung nicht anschließen, hält bei richtigen Dimensionen und Konstruktionen der Kondensatoren derartige Schwankungen, die zu Störungen führen können, für ausgeschlossen, gibt aber zu, daß man, wo solche noch vereinzelt auftreten, sie zu überwinden und ihre Ursachen zu erkennen trachten muß, was in dem von Lippmann mitgeteilten Falle allerdings bisher nicht möglich erscheint. (D. Zuckerind. 1903. 28, 158.)

Heber (ebd. 160) sieht die gewöhnlichen Störungen auch als durch Konstruktionsfehler bedingt an und empfiehlt seinen Kondensator mit schraubenförmigen Einbauten, der jedes Überreißen von Wasser unmöglich macht.  $\lambda$

### Über Witkowiez-Heizkörper.

Von Greiner.

Dieser Heizkörper ist nach dem Verf. sehr geeignet für die Verdampfung, wenig aber für Verkochung und Erwärmung, und sein maßloses Anpreisen entspricht nur den Anforderungen der Mode. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 441.)  $\lambda$

### Über Witkowiez-Heizkörper.

Von Herrmann.

Diese Heizkörper haben sich überall da trefflich bewährt, wo mit ihrer Hilfe gekocht wird und Zirkulation erzielt werden soll, also in Verdampfern, Saftkochern, Vakuums, Saturatoren und dergl. Wo es sich aber um Anwärmung handelt, waren die Resultate bisher wenig befriedigend, und es sind hierfür noch weitere Erfahrungen zu sammeln. Auch eignen sich diese Heizkörper, ihrer Form wegen, mehr für viereckige Gefäße, während für runde die Konstruktion Neumanns besser am Platze ist. (D. Zuckerind. 1903. 28, 242.)  $\lambda$

Ähnliche Erfahrungen berichtet auch v. Niessen.  $\lambda$

Einiges über den Patentschutz in Rußland. Von Ludwig Voss. (Prot. St. Petersb. Polyt. Ver. 1902, 242.)

Cassava als Konkurrent des Maises bei der Darstellung von Stärke und verwandten Produkten. Von Geo. Archbold. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1903. 22, 63.)

Zuckerfabrikation in Egypten. Von Tiemann. (Internat. Sugar Journ. 1903. 5, 64.)

## 13. Farben- und Färberei-Technik.

### Zur Kenntnis einiger natürlicher Farbstoffe.

Von L. Marchlewski.

1. Über Farbstoffe, die durch Einwirkung von Isatin auf Extrakte der Isatis tinctoria-Pflanze entstehen. Die Angabe Beijerincks, daß in einem wässrigen Auszuge von Isatis tinctoria-Blättern unter dem Einflusse von Isatin Indirubinbildung stattfindet, kann Verf. für frische Blätter bestätigen. Ein ganz anderes Resultat aber erhält man, wenn man mit getrockneten Blättern dieser Pflanze arbeitet. Man erhält hierbei einen Farbstoff, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften, wie auch durch seine Zusammensetzung vom Indirubin unterscheidet, und den Verf. als Isatocyanin bezeichnet. — 2. Vergleich des Mesoporphyrins mit Phylloporphyrin. Das Absorptionsspektrum des Mesoporphyrins in neutralen Lösungen unterscheidet sich nur wenig von dem des Phylloporphyrins, insofern die Bänder etwas mehr nach rot verschoben sind im Vergleiche mit den Bändern des Phylloporphyrins; die Spektren der sauren Lösungen unterscheiden sich so gut wie gar nicht. Gegen Brom verhält sich das Mesoporphyrin ganz analog dem Phylloporphyrin, es erzeugt, mit Brom behandelt, einen Körper, dessen alkoholische Lösung ebenfalls, außer den vier Bändern, die auch vom „Hämatoporphyrin-Brom“ gezeigt werden, im Spektrum noch ein fünftes Band auf der Linie  $\alpha$  aufweist, ganz wie „Phylloporphyrin-Brom“. — 3. Absorption der ultravioletten Strahlen durch die Gallenfarbstoffe und Proteinchrom. (Mit A. Bier.) Während sämtliche Blutfarbstoffderivate und Chlorophyll-derivate die Fähigkeit besitzen, Absorptionsbänder im äußersten sichtbaren Violett bezw. Ultraviolett zu erzeugen, haben die Versuche der Verf. gezeigt, daß in dieser Beziehung die Gallenfarbstoffe, sowie auch das Proteinchrom, welches in naher Beziehung zum Proteinchromogen, der vermutlichen Muttersubstanz des Blutfarbstoffes, steht, sich ganz verschieden von letzterem und dem Chlorophyll verhalten. Die Verf. haben Bilirubin in alkalischer Lösung, auch seine Lösung in Chloroform, verschiedene Lösungen des Bilirubins, Urobilins und Proteinchroms untersucht und konnten nur sogen. Endabsorptionen feststellen. Von eigentlichen Bändern lassen die photographischen Platten keine Spur erkennen. (D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4338.)  $\beta$

### Über kolloidalen Indigo.

Von R. Möhlau und M. R. Zimmermann.

Eine mit lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Natrium versetzte Indigohydrosulfittüpe scheidet beim Vermischen mit Wasserstoffsperoxyd keinen Indigo mehr ab, sondern läßt sich als klare blaue Flüssigkeit ohne Rückstand filtrieren. Diese Lösung von kolloidalem Indigo ist unbegrenzt haltbar und kann zur Trockne eingedampft werden, ohne ihre Hydrosolform einzubüßen. Der feste kolloidale Indigo bildet eine dunkelblaue, in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse. Aus der Lösung wird er durch organische Säuren in Form blauer Flocken gefällt, welche, wenn die Lösung bald wieder alkalisiert wird, zum Teil wieder in Lösung gehen. Im polarisierten Lichte zeigt die Lösung das Tyndallsche Phänomen. Die Darstellung des kolloidalen Indigos scheint an die Gegenwart der Lysalbinsäure oder Protalbinsäure gebunden zu sein und er demnach aus einer Verbindung mit diesen Säuren zu bestehen. Die neue lösliche Form des Indigos färbt Textilfasern und liefert eine lichtechte und ziemlich wasserrechte, Stahlfedern nicht angreifende Tinte. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 25.)

### Die Erzeugung schwarzer primärer Disazofarbstoffe auf der Faser.

Von Wilh. Elbers.

Von den vielen Farbstoffen des D. R. P. 116676 bringt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik bis jetzt nur das durch Kuppelung von 1,8-Amidonaphthol-5-monosulfosäure mit *p*-Dichloranilin entstehende Nigrophor in den Handel. Dieses kann sich mit den verschiedensten Diazoverbindungen zu grünschwarzen Disazofarbstoffen verbinden, wobei der Azorest in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt. Es wird demnach in ähnlicher Weise wie  $\beta$ -Naphthol und neben diesem zur Präparation von Baumwollstoff verwendet, um nachher mit Diazoverbindungen, namentlich denen des *p*-Nitranilins und des  $\alpha$ -Naphthylamins, gekuppelt zu werden. In Mischung mit Nitrosaminrot aufgedruckt kann es durch Dämpfen zu Schwarz entwickelt werden und somit auch als Direktschwarz dienen. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 26.)

### Neue Farbstoffe.

Salzfarben: Dianilgranat G und B, Dianilgrün G und Dianildunkelgrün B (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Diphenylphosphin G (J. R. Geigy & Co.) sind für direkte Färbungen auf Baumwolle bestimmt.

Sulfifarben: Thiogenbraun G (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Katigenindigo RL extra (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) für direktes Färben der Baumwolle im Schwefelnatriumbade.

Saure Farben: Wollrot G (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) ist ein ziemlich walkechtes Rot für Wolle. Cyananthrol (derselben Fabrik) ist ein sauer färbender, sehr echter blauer Alizarinfarbstoff für Modetöne auf wollener Stückware. Benzylschwarz B und Benzylbordeaux B (Ges. für chemische Industrie) für wollene Stückware.

Nachchromierungsfarbstoffe: Vigoureuxrot A, Vigoureuxgrün B, Vigoureuxschwarz S (Leopold Cassella & Co.) sind in erster Linie zum Kammzugdruck unter Zusatz von Bichromat oder Fluorchrom zur Druckfarbe bestimmt. Säurechrombraun T (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), ist ein Chromierungsbraun. Anthracyanol R in Pulver (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) kann direkt und nachchromiert, namentlich für Perltöne, gebraucht werden.

Basen zur Entwicklung: *p*-Nitranilin S (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) ist das Sulfat des *p*-Nitranilins. Azophorschwarz DP (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning<sup>17</sup>).

### Beizdauer und Beizenaufnahme bei der primären Metallbeizung.

Von P. Heermann.

Verf. untersucht die Aufnahme von basischen Salzen des Zinns, Eisens, Chroms und Aluminiums durch rohe und abgekochte Seide bei einfachem Eintauchen, ohne irgend welche nachfolgende Fixierung (wie alkalische Behandlung, Trocknung oder Verhängen usw.), was er als „primäre Beizung“ bezeichnet, und kommt zu folgenden Resultaten: Je nach der Beizdauer werden von den Fasern nach bestimmter Gesetzmäßigkeit verschiedene Beizmengen aufgenommen. Anfangend in der ersten Minute und steigend findet die Maximalzunahme innerhalb 6 Std. bis 2 Tagen statt. Zinn- und Tonerdebeizen bewirken bei über den Maximalzustand fortgesetzter Beizung einen Abbau und Gewichtsverlust der Faser. Dieser findet teils mit gleichzeitiger Beizenanhäufung statt, teils bleibt der Gehalt der Faser an Beize unverändert. Eisen- und Chrombeizen haben nach Sättigung der Faser mit ihnen auf die Faser keinen weiteren Einfluß. (Färber-Ztg. 1903. 14, 37.)

### Zur Frage des Seidenfinish- oder Riffelkalanders.

Von Henri Schmid.

Verf. wendet gegen die abweisende Entscheidung des Reichsgerichts in der Nichtigkeitsklage gegen das Deißler-Mommersche Patent 85 368

<sup>17</sup>) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 13.

ein, daß es unmöglich sei, 10—40 Flächen auf 1 mm in verschiedenen winkelig zu einander liegenden Ebenen einzugravieren, wie dies im Patentansprüche verlangt sei, und daß der Mommersche Kalender tatsächlich nur mit Walzen versehen sei, auf die dieselben glatten, ununterbrochenen, gleichmäßigen Riffeln graviert seien, wie sie Kirkham schon in seinem engl. Pat. 4593 vom Jahre 1885 ohne strenge Bindung an eine bestimmte Feinheit empfohlen habe. Die in dem vom Reichsgericht neu formulierten Ansprüche des Patentes 85 368 festgelegte Zahl von 5—20 Rillen auf 1 mm schien mit 20 Rillen die höchst erreichbare Feinheit auszudrücken, und tatsächlich ist Mommer nie über 9—10 Rillen hinausgegangen. A. Keller-Dorian in Mülhausen i. E. bzw. Henri Äbli ist es nun aber gelungen, über 25 Rillen auf 1 mm derart zu gravieren, daß damit guter Seidenglanz erreicht wird, und dadurch ist das Patent 85 368 tatsächlich überholt. (Textil- u. Färberei-Ztg. 1903. 1, 6.)

### Zur Frage des Seidenfinish- oder Riffelkalanders.

Von A. Jonscher.

Verf. polemisiert gegen die Ausführungen H. Schmid's (s. vorstehend) und erklärt namentlich dessen Auffassung der Patentschrift, wonach die von den Patentinhabern gebrauchte Gravur der Walzen nicht der patentierten entspräche, für irrtümlich. (In einem Inserate bekämpft die Patentinhaberin, die Baumwollen-Industrie-Gesellschaft J. P. Bemberg, und ferner in einem weiteren Artikel (S. 59) deren Generaldirektor L. Schreiner ebenfalls die Ausführungen Schmid's.) (Textil- u. Färberei-Ztg. 1903. 1, 49.)

In dem ganzen Streite ist, soviel uns bekannt, niemals darauf hingewiesen, daß Deißler's Patent 85 368, welches seine Bedeutung nur durch die Verwendung für die unter Spannung mercerisierten seidenglänzenden Gewebe erlangte, bereits vor deren Erfindung angemeldet und das Verfahren hauptsächlich für Wolle empfohlen wurde, und demnach der bedeutsame gewerbliche Fortschritt, der die Aufrechterhaltung des Patentes veranlaßt, ohne Wissen und Verdienst des Erfinders gemacht wäre.

Die fabrikmäßige Darstellung des Dinitrotoluols und Dinitrobenzols. Von E. C. Kayser. Eine eingehende Beschreibung des Verfahrens einer (ungenannten) englischen Fabrik, wie es dort vor einigen Jahren in Gebrauch war. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 16, 31.)

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Verhüttung von Eisenerzen mit Rohöl als Brennstoff.

Das Verschmelzen von Eisenerzen mit Rohöl ist öfter schon in Vorschlag gebracht worden, kürzlich ist aber auch der Versuch in größerem Maßstabe in Los Angeles, Californien, von E. Riveroll in einem von diesem konstruierten Ofen ausgeführt worden. Der Ofen besteht aus einer Art überwölbter, geneigter Rinne, über deren oberem Ende, wo Erz und Zuschlag eingetragen werden, sich ein großer Schornstein befindet; das geschmolzene Metall sammelt sich am unteren Ende in einem Herde. Der Ofen besitzt 12 m Länge und 0,60 m lichte Weite. Das Öl wird an mehreren Stellen mit Dampf zusammen durch Öffnungen im Gewölbe eingeblasen. Der Erfinder behauptet, die Reduktion des Eisenerzes allein mit Öl durchführen zu können. Die bisherigen Versuche anderer Hüttenleute konnten nur unter Zusatz von etwa 10 Proz. Koks durchgeführt werden und ließen keine größeren Chargen als etwa 70 kg zu. Im August wurde ein Versuch in einem 50 t-Ofen ausgeführt. Nach 1/2 Stunde floß flüssiges Metall unten aus; die Schlacke hielt 45 Proz. Kieselsäure und Tonerde, 50 Proz. Kalk, 5 Proz. Eisen usw. Zur Reduktion von 1 t Eisen waren 2 Barrels Öl erforderlich. Riveroll rechnet, daß er im Westen Amerikas 1 t Eisen mit 40 M und weniger herstellen könne. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 854.)

### Die Verwendung von Rohöl im Hüttenbetriebe.

Von Alfred von der Ropp.

Auf den Selby-Schmelzwerken werden folgende Öfen mit Öl betrieben: 4 Röstöfen mit zusammen 11 Brennern, 1 Steinschmelzofen mit 3 Brennern, 1 Kupferofen mit 1, 14 Bleischmelzöfen mit 14 Brennern, 13 Zinkretorten mit 13 Brennern, 3 Kupolöfen, 1 Treibofen und 1 Ofen für Antimon. Die Verwendung von Öl spart 40—60 Proz. der Kosten der Steinkohlenheizung. Verf. bespricht die Vorteile bei einem Röstofen ohne getrennte Kanäle für Heiz- und Röstgase, bei einem Flammofen zum Steinschmelzen. Bei Verwendung von Öl ist darauf zu achten, daß kein Gemisch von Ölen von verschiedenem spez. Gewichte benutzt wird, da das Gemisch sich entmischt. Zuletzt zeigt der Verf., daß sich Öl nicht ohne weiteres zum Betriebe von Hochöfen eigne, wenn auch jedenfalls ein gewisser Teil des festen Brennstoffes durch Öl ersetzt werden kann. Der feste Kohlenstoff spielt im oberen Teile des Ofens, namentlich bei feinen Erzen, eine sehr wichtige Rolle. Bei einer Beheizung mit Öl allein würden Explosionen nicht ausbleiben. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 81.)

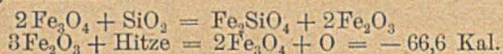
### Pyritschmelzen.

Von Clarence Grabill.

Man nimmt gewöhnlich an, daß sich beim Pyritschmelzen folgende Reaktionen abspielen:



Die erste Reaktion kann, je nach dem Luftzutritte, in obiger Weise vor sich gehen, da häufig schon bemerkt worden ist, daß Schwefel abdestilliert. Die 2. Formel hält Verf. für den Pyritprozeß für nicht zutreffend, sie gibt zwar mit Formel 3 vereinigt ein allgemeines Bild über das Resultat, aber kein Bild über den Verlauf des Prozesses. Verf. hat am oberen Ofenende Schwefelarsen und Schwefel entweichen gesehen, also kann kein Luftüberschuß vorhanden gewesen sein. In der Formebene dagegen, wo großer Luftüberschuß vorherrscht, findet nicht Bildung von Eisenoxydul, sondern Magneteisen statt. Demnach ist die primäre Reaktion:  $3\text{FeS} + 10\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + 407,4 \text{ Kal.}$  Diese Formel ist wahrscheinlicher als  $\text{FeS} + 3\text{O} = \text{FeO} + \text{SO}_2 + 113,6 \text{ Kal.}$  und  $2\text{FeS} + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + 293,8 \text{ Kal.}$  Verf. teilt einige Beobachtungen mit, welche diese Annahme bestätigen. Daraus folgt weiter, daß die gewöhnliche Schlackenprobe für die Beurteilung des Prozesses ungeeignet ist. Ist obige Formel richtig, dann folgen weiter die Ergänzungsformeln:



Beide Umsetzungen gehen nur bei hoher Temperatur vor sich; sie erklären die Neigung des Pyritofens zu Ansätzen und zum plötzlichen Einfrieren. Ferner wird hierdurch die Tatsache verständlich, daß ein kleiner Koks Zusatz, welcher zur Reduktion des Eisenoxydes dient ( $3\frac{1}{2}$  Proz.), sehr günstig wirkt; andererseits aber, daß die Verwendung von Rohöl im Pyritofen ein Fehlgriff sein mußte. Das Erfordernis für den Pyritofen ist eine oxydierende Atmosphäre mit lokaler Reduktion in der Gegend der Windformen. (Eng. and Mining Journ. 1902. 74, 853.) u

### Betrachtungen über das Bertrand-Thiel-Verfahren.

Von A. Ledebur.

Nachdem der Bertrand-Thiel-Prozeß seine Lebensfähigkeit unter bestimmten Verhältnissen erwiesen hat und weiter vervollkommen ist, erörtert Verf. die Eigentümlichkeiten des Prozesses nach neueren Betriebsergebnissen. Er erklärt die Begründung für die Benutzung zweier Öfen mit dem Hinweise auf das Massenwirkungsgesetz. Im ersten Ofen wird dem Roheisen nur so viel Erz, wie zur Ausscheidung eines Teiles seiner Fremdkörper erforderlich ist, zugesetzt, Roheisen bleibt im Überschuß, es wirkt rasch und kräftig auf das Erz ein. Ein neuer Erzzusatz würde durch die Schlacke in seiner Wirkung stark beeinträchtigt werden. Man führt das Metall in den zweiten Ofen über, wo es der Einwirkung frischer unverdünnter Erze ausgesetzt wird. Wegen der geringeren Schlackenmenge geht die Erhitzung leichter vor sich, und der Ofen wird weniger angegriffen. Die Ausführung des Verfahrens in einem mit Schlackenstich versehenen Ofen oder Kippofen würde weniger günstig sein. Man setzt jetzt in Kladno größtenteils flüssiges Roheisen direkt vom Hochofen ein. Zuerst kommt Erz und Kalk in den Ofen, dann ungeschmolzenes Roheisen und zuletzt flüssiges, welches das feste schnell zum Schmelzen bringt. Das Erz ist Gellivara-Magneterz. Die Zeitdauer der Verarbeitung beträgt  $5\frac{1}{2}$  Std., das Ausbringen ist 102 Proz. des eingesetzten Eisens. Die Annahme, daß durch Verbrennung der Fremdkörper im Roheisen eine besonders hohe Temperatur entwickelt werde, widerlegt Verf. durch Berechnungen, ebenso die Behauptung, daß die hohe Temperatur die Entphosphorung befördere. Beim Bertrand-Thiel-Prozeß zeigt sich, daß im ersten Ofen um so reichlicher Kohlenstoff verbrennt und die Verbrennung des Phosphors um so mehr dem zweiten Ofen überlassen bleibt, je höher die Temperatur im ersten Ofen ist. Das Endergebnis, gleichgültig, ob man bei niedriger oder höherer Temperatur arbeitet, ist die fast vollständige Entfernung des Kohlenstoffs und Phosphors. Der Bertrand-Thiel-Prozeß wird dem Martin-Verfahren dort, wo genügend Altheisen zur Verfügung steht, keine Konkurrenz machen, ebenso wenig dem Thomas-Verfahren, wo Roheisen mit über 2 Proz. Phosphor zur Hand ist. Dagegen wird der Bertrand-Thiel-Prozeß dort vortrefflich am Platze sein, wo Roheisen in größeren Mengen zu verarbeiten ist, welches für das Thomas-Verfahren zu arm, für das saure Bessemer-Verfahren zu reich an Phosphor ist. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 36.) u

### Der Einfluß der chemischen

#### Zusammensetzung auf die Blasenbildung in Flußeisenblöcken.

Nach J. A. Brinell. Von Axel Wahlberg.

Im Flußeisen finden sich zwei Arten von Hohlräumen: Saugtrichter und Gasblasen. Saugtrichter entstehen durch Schwindung des Metalles beim Erkalten. Im allgemeinen befindet sich der Saugtrichter im oberen Teile des Gußblockes. Durch Änderung der Gußform können auch mehrere Schwindungshohlräume entstehen. Mehrere mechanische Methoden zur Vermeidung dieser Hohlräume sind in Gebrauch. Die zweite Art der Hohlräume wird durch Gase verursacht, welche sich beim Erstarren entwickeln, ohne entweichen zu können. Flußeisen absorbiert während des Frischens Gase (Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd), deren Menge wesentlich von der Frischtemperatur abhängt. Silicium und Mangan

befördern die Gasaufnahme. Bei einem gewissen Grade der Abkühlung beginnt die Gasentwicklung. Die Blasenbildung im Blocke hängt stark davon ab, ob die Gasentwicklung vor oder nach dem Erstarren der Oberfläche eingetreten ist. Brinell mißt der Gußtemperatur nur untergeordnete Bedeutung für die Blasenbildung bei, soweit es sich nicht um abnorm hohe oder niedere Temperaturen handelt. Ein Flußeisen mit genügend Silicium und Mangan kann bis zum Erstarren abgekühlt werden, ohne irgend welche Gase abzugeben. Brinell hat je nach den Verhältnissen der Blasenbildung verschiedene Normaltypen der Gußblöcke aufgestellt. Ferner hat er ein bestimmtes Verhältnis zwischen Silicium und Mangan in bezug auf ihre Einwirkung auf die Dichtigkeit der Güsse gefunden, und hat seine Untersuchungen auch auf Aluminium ausgedehnt. Die Fähigkeit des Aluminiums, um dichte Güsse zu erzielen, ist 90 mal größer als die des Mangans und 17,3 mal größer als die des Siliciums. Verf. gibt eine graphische Darstellung der Versuchsergebnisse in einem 3-achsigen Koordinatensystem. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 46.) u

### Temperstahlguß.

Von Bernhard Osann.

Temperstahlguß ist ein Erzeugnis des Glühfrischens. Man bezeichnet andere ähnlich hergestellte Gußstücke auch als „schmiedbaren Guß“. Beide unterscheiden sich dadurch, daß bei ersterem die Entkohlung nicht so weit getrieben wird wie bei letzterem. Verf. möchte die Grenze für die Unterscheidung der beiden auf 0,6 Kohlenstoff legen. Das Erzeugungsverfahren beruht auf der Entkohlung von Gußeisen durch Glühfrischen von Gußeisen, d. h. andauerndes Glühen in dichter Berührung mit Eisenoxyden. Der Kohlenstoff entweicht aus der den Oxyden benachbarten Schicht als Kohlenoxyd, aus dem Inneren wandert Kohlenstoff nach, der Prozess wird fortgesetzt, bis der innere Kern nicht mehr die Struktur und den Kohlenstoffgehalt des Gußeisens zeigt. Das Verfahren tritt in Wettbewerb mit dem Siemens-Martin-Verfahren bei kleineren Gußstücken. Der Kohlenstoff ändert beim Abfließen aus dem Inneren seine Gestalt, aus amorphem wird graphitischer, aber nicht Graphit, sondern Temperkohle. Verf. bespricht dann das größte Temperstahlwerk Europas, die Gelsenkirchener Gußstahlwerke. Es werden die Kosten beim Martinstahlguß und Temperstahlguß verglichen. Das Ausgangsmaterial für den Temperguß bildet ein Gemenge von 71 Proz. Schmiedeeisen- und Stahlschrott und 29 Proz. Spezialkoksroheisen. Man schmilzt im Kuppelofen mit Kalk und Koks. Die Tempermasse besteht aus einer Mischung von Eisenoxyden. Eisenoxydul wird zugesetzt als Verdünnungsmittel, um eine zu kräftig wirkende Entkohlung zu verhindern. Man mischt Roteisenstein mit gebrauchter, oxydulreich gewordener Masse. Die Gegenstände bleiben ungefähr 10 Tage im Ofen. Verf. zeigt dann an Analysen die chemischen Veränderungen beim Temperstahlguß-Verfahren. Die Temperatur beim Temper-Verfahren beträgt 860—900°. Zuletzt wird die Frage nach der Natur der Temperkohle näher behandelt. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 22.) u

### Taverners Methode der Verarbeitung von Zinkschlämmen.

Von Lane Carter.

In Transvaal reinigt man dreimal im Monat die Zinkkästen. Die Goldzinkschlämme werden mit Schwefelsäure behandelt, dann in eine Filterpresse geschickt und die Preßkuchen geröstet. Das Röstgut wird dann in Tiegel- oder Flammöfen (je einer der letzteren faßt den Inhalt von 18 bis 20 Tiegeln) eingeschmolzen. Die Tiegelöfen nahmen nur einen Tiegel (Graphittiegel, event. mit Ton ausgestrichen) auf. Diese Methode hat verschiedene Nachteile, sie ist teuer durch die große Menge Flußmittel, und beim Gold bleibt eine Menge Blei (weil Blei-Zink-Schnitzel verwendet werden). Die Beseitigung des Bleies erfordert tongefüllte Tiegel und bedingt Silberverluste, andererseits entsteht eine Menge goldhaltiger Nebenprodukte, welche verkauft werden müssen. Bei der Entgoldung nach dem Siemens-Halske-Prozeß werden die Gold-Bleikathoden eingeschmolzen, das Blei abgetrieben. Taverner verfährt nun mit den anderen Schlämmen ganz ähnlich, er behandelt sie nicht mehr mit Schwefelsäure, sondern läßt sie durch eine Filterpresse gehen, mischt die Kuchen mit Glätte und Fluß und schmilzt unter Benutzung von Sägemehl als Reduktionsmittel in einem Flammofen ein, Schlacke und Blei werden gesondert abgestochen und das Blei mit 7—8 Proz. Gold im Treibofen abgetrieben. Diese Methode ist schneller ausführbar, viel billiger, da Schwefelsäurekosten und Goldverluste wegfallen und sogar anderes goldhaltiges Material mit eingetränkt werden kann; es wird mehr Gold ausgebracht, wie durch mehrere Kontrollproben erwiesen wurde. Die beiden für diese Methode nötigen Öfen kosten nicht mehr als ein früherer Flammofen. Das Ausbringen war nach der neuen Methode um 4 Proz. höher als früher. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 150.) u

### Modernes Silber-Blei-Schmelzen.

Von Arthur S. Dwight.

Die Öfen in den Rocky Mountains messen in der Formebene  $1,05 \times 3,00$  bis  $1,20 \times 4,00$  m, an der Gicht  $1,35 \times 3,30$  bis  $2,10 \times 5,00$  m, die Höhe von der Formebene bis zur Gicht beträgt 4,65—6,60 m, sie setzen

in 24 Std. 80—200 t Schmelzmaterial (Erz und Zuschlag ohne Koks und Schlacke gerechnet) durch. Verf. bespricht das Verhalten des Eisens in der Charge, die Windmenge, Windpressung, Effekt großer Chargen, mechanischen Charakter der Charge, verschiedenes Verhalten von grobem und feinem Erz und das mechanische Chargieren. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 83.) u

### Studie über Amalgamationsmethoden, speziell des Patio-Prozesses, mit bezug auf die Vermeidung des Quecksilberverlustes.

Von Miguel Bustamente.

Verf. berichtet zunächst über einen Fall der Goldamalgamation, wo aus einem quarzigen Erze mit viel zersetztem Pyrit, welches 35 g Gold pro 1 t enthielt, kaum  $\frac{1}{10}$  des Goldwertes mit den gewöhnlichen Methoden gewonnen werden konnte. Außer der Amalgamation waren auch Cyanidlaugerei und Chloration probiert worden, ebenfalls ohne Erfolg. Nach vorheriger Röstung wurden durch Amalgamation und Cyanidlaugerei 63 Proz. des Goldes ausgebracht, dabei gingen aber 11 Proz. Quecksilber verloren. Die Goldverluste werden erklärt durch die Annahme, daß Gold ähnlich wie Platinschwarz auf Gase wirke, daß dasselbe mit Quecksilber ein Element bilde, welches Wasser zersetze (! Ref.). Bei Entgoldung mit dem elektrischen Strom wurden 66 Proz., anstatt 60 Proz. mit Zink, ausgebracht. Schließlich hat Verf. dadurch, daß er das Erz anfangs röstete, mit viel Wasser wusch, dann in Gefäßen zerkleinerte und gleichzeitig amalgamierte unter Stromzufuhr, bis 95 Proz. Goldausbeute erzielt. Weiter beschäftigt sich Verf. mit dem Patio-Prozeß. Die allgemein als richtig angenommenen Reaktionen stimmen nach seiner Ansicht mit den Verhältnissen der Praxis nicht überein. Es kommen Fälle vor, in denen man mit ungefähr der Hälfte Quecksilber auskommt, welche nötig wäre, wenn Quecksilber das Chlorsilber reduzierte. Ferner zeigt sich, daß reines Kupfersulfat nur schlecht wirkt, viel besser eisenhaltiges Sulfat, am besten der „Magistral“, d. h. das direkte Röstprodukt von Kupferkies. Nimmt man zu wenig Kupfersulfat, so ist der Erfolg eine Umwandlung in Cuprosalz, wobei Quecksilber sich nur schlecht aus der Torta auswaschen läßt, nimmt man zu viel, so steigt die Reaktionstemperatur in der Torta, es entsteht viel Quecksilberchlorid und nur wenig Silberchlorid. Verf. bespricht ferner seine Ansicht über die Wirkung von Cupri- und Cuprochlorid, des Magistrals, die Vorgänge in der „kalten“ und „heißen“ Torta und die Vorteile, die die Anwendung des elektrischen Stromes dabei in Einzelfällen bringen kann. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng.) u

Silberbergbau und Verhüttung in der Mongolei. Von Yang Tsing Foo. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 147.)

Berg- und Hüttenwesen im Coeur d'Alene-Distrikt, Idaho. Von R. Finlay. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 87.)

Statische Elektrizität bei der Erzaufbereitung. Von W. G. Swart. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 146.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Erscheinungen bei der elektrolytischen Leitung.

Von C. J. Reed.

Verf. nimmt eine durch 2 poröse Scheidewände in 3 Abteilungen geteilte Zelle, füllt in die Anodenabteilung angesäuerte Kupfersulfatlösung, in die beiden anderen Abteilungen Schwefelsäure und schickt einen bestimmten Strom hindurch. Während nach seiner Rechnung Volumen und Gewicht der mittleren Abteilung schnell abnehmen sollten, tritt gerade der umgekehrte Vorgang ein, das Volumen nahm zu. Daraufhin hat Verf. eine besonders eingerichtete Zelle mit 6 Abteilungen konstruiert und hat die Erscheinungen quantitativ verfolgt. Hier wurden die Abteilungen 2, 3 und 4 mit Schwefelsäure, die anderen mit Kupfersulfatlösung gefüllt und die Zunahme in den einzelnen Abteilungen genau von Minute zu Minute verfolgt, das Volumen der Schwefelsäure in Abteilung 4 nahm stark zu. Füllte er Abteilung 4 mit Kupfersulfatlösung, die anderen mit Schwefelsäure, so nahm das Volumen des Kupfersulfates in 4 ab, das der Schwefelsäure in 3 zu. Hieraus schließt er, daß die Wanderungskonstante nicht konstant sei, sondern von der chemischen Natur der Reaktionen an den Elektroden, der Natur der Elektrolyte und ihrer Verbindung abhängt. Ein weiterer Versuch zeigt, daß die Osmose allein nicht der Grund für diese Erscheinung ist. (Transact. Amer. Electrochem. Soc. 1902. 2, 235.) u

### Elektrolytische Läuterung zusammengesetzter Metalle.

Von T. Ulke.

Nachdem Verf. die vorgeschlagenen Verfahren, zusammengesetzte Metalle auf elektrischem Wege zu läutern, zusammengestellt hat, setzt er sein im Jahre 1902 in den Vereinigten Staaten patentiertes Verfahren, Kupfer und Nickel von kommerzieller Reinheit aus nickelhaltigen Kupfer-substanzen zu gewinnen, weitläufig auseinander. (Elektrochem. Ztschr. 1902/3. 9, 187, 215.) d

## Zur Elektroanalyse des Quecksilbers. Ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium.

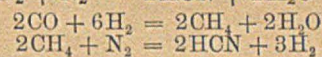
Von F. Glaser.

Bei seinen Untersuchungen über die Analyse von Quecksilbersalzen hatte Bindschedler<sup>15)</sup> gefunden, daß die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers aus Cyankaliumlösung immer zu geringe Metallmengen ergibt, und als Erklärung dieses Fehlbetrages eine Verflüchtigung des Quecksilbers angenommen. Verf. weist nun nach, daß eine solche nicht stattfindet, sondern daß die beobachteten Unterschiede auf die Angreifbarkeit der als Kathode dienenden Platinschale und die Löslichkeit des Platins in Cyankalium zurückgeführt werden müssen. Ist auch diese Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering, so wird sie durch eine Temperatursteigerung, sowie durch einen Zusatz von Kalium- oder Natriumamalgam stark vermehrt. Die Lösung des Platins vollzieht sich auch unter Ausschluß des Sauerstoffs und findet unter Wasserstoffentwicklung statt. Das Platin verhält sich also in diesem Falle wie ein unedles Metall, welches Wasser in alkalischer Lösung zu zersetzen vermag, während Gold und Silber in Wasserstoffatmosphäre durch Cyankalium auch in Gegenwart von Kaliumamalgam nicht gelöst werden. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 11.) d

## Eine neue Cyanwasserstoff-Synthese auf elektrochemischem Wege.

Von J. Gruszkiewicz.

Um Cyanwasserstoffsäure aus Acetylen und Stickstoff zu erhalten, kann man nicht den elektrischen Ofen verwenden, da die gebildete Säure durch die daselbst herrschende hohe Temperatur wieder zersetzt wird. Wohl aber gelingt die Synthese, wenn man durch ein Gemisch von Acetylen, Wasserstoff und Stickstoff etwa 3—4 mm lange Funken eines Induktionsapparates in rascher Folge hindurchschlagen läßt. Der Zusatz von Wasserstoff hat den Zweck, die Ausscheidung von Kohle aus dem Acetylen zu verhindern. An Stelle des Acetylens kann man in vorteilhafter Weise auch Kohlenoxyd nehmen und dann Generatorgas zur Herstellung von Blausäure benutzen. Das Kohlenoxyd wird dann reduziert, wobei sich der Kohlenstoff in dampfförmigem Zustande mit freiem Wasserstoff und Stickstoff verbindet. Die Reaktion kann nach der Formel  $2CO + 3H_2 + N_2 = 2HCN + 2H_2O$  oder nach der anderen



vor sich gehen. Beide verlangen eine prozentische Zusammensetzung des Gasgemisches von 33,34 Vol. CO, 50 Vol. H und 16,66 Vol. N. Bei einem Versuche, den Verf. anstellte, wobei das Gas langsam durch einen 1 l haltenden Glasballon zog, waren in dem Gasgemische enthalten: 54,62 Proz. CO, 24,88 Proz. N und 20,50 Proz. H. Aus 3 l des Gemisches erhielt er mit einer 1 Std. lang dauernden Funkenentladung 0,0151 g Blausäure, während das entweichende Gas nach der Operation 51,88 Proz. CO, 30,93 Proz. N und 17,19 Proz. H enthielt. Es hatte also 0,4 Proz. Blausäure mitgeführt, welche nicht in der mit verdünnter Kalilauge gefüllten Vorlage aufgefangen war. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 83.) d

## Beobachtungen über thermoelektrische Ströme und Mitteilungen über ein neues Thermolement.

Von A. Heil.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß die Kenntnisse der thermoelektrischen Spannungsverhältnisse zwischen einfachen Körpern und in noch höherem Maße die zwischen Legierungen noch recht unvollkommen sind, daß ebenso die Genauigkeit ihrer Schmelzpunktbestimmungen noch viel zu wünschen übrig läßt. Seine Beobachtungen, deren Ergebnisse er mitteilt, lassen erkennen, daß in die thermoelektrische Spannungsreihe Konstantan und Antimon-Zink am weitesten voneinander abstehen. Der Verwendung der so gefundenen guten Legierungen stand bisher ihre Sprödigkeit entgegen. Mittel, sie zu verhindern, ohne den Wirkungsgrad herabzudrücken, fand er in Zusätzen von reinem Eisen und Kobalt. Da nun aber diese Legierungen die Wärme schlecht leiten, so hat er die zu erheizenden Flächen der Elemente mit einem Streifen von Kupfer oder versilbertem Kupfer versehen. Die Kühlung geschieht in gewohnter Weise durch angesetzte starke großflächige Kupferbleche. Messungen, die zum Teil von der elektrotechnischen Versuchsanstalt des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M. ausgeführt wurden, haben gute Ergebnisse geliefert. Namentlich erwies sich die Zeit nach dem Anheizen bis zum Eintritt des vollen Temperaturunterschiedes als eine sehr kurze (2—3 Min.). Für den Verkauf werden die Säulen noch nicht hergestellt. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 91.) d

## Die Messung von Potentialdifferenzen mittels Telephons als Nullinstrument.

Von Fr. Fischer.

Bei den Messungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte mittels der Kohlrauschschen Meßbrücke und des Telephons müssen stets Wechselströme verwendet werden, welche durch Einschaltung eines Induktionsapparates erhalten werden. Verf. zeigt nun, daß man statt ihrer auch Gleichströme verwenden kann, wenn man sie nur durch einen elektro-

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 180.

magnetischen Apparat in genügend rascher Folge unterbrechen läßt. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 18.)

Die Methode ist übrigens bereits bei dem Blitzableiterprüfungsapparate von Siemens & Halske angewendet, bei dem als Unterbrecher ein Zahnrad mit Feder, als Nullinstrument ein Galvanometer dient.

### Marconis drahtlose Ozeantelegraphie.

Die Telegramme über den Atlantischen Ozean sind erst möglich geworden, seit Marconi die Geber- und Senderapparate scharf bestimmte und die Antenne nicht mehr an den Funkenapparat, sondern durch einen Induktionsapparat in den Schwingungskreis schaltete. Geber und Empfänger seiner neuen Apparate bestehen aus einer die Spitze nach unten kehrenden Pyramide von gespannten Drähten, die oben an Querdrähten befestigt sind, welche zwischen vier, auf den Ecken eines Quadrates von 60 m Seitenlänge, 64—65 m hohen Holztürmen ausgespannt wurden. Der Empfänger ist der Störungen durch atmosphärische Elektrizität wegen weniger empfindlich gemacht. Er besteht aus zwei Lagen isolierten Kupferdrahtes, welche über einen Kern von hartgezogenen Drahtstäben gewunden sind. Über diese Spule ist eine zweite mit vielen Windungen dünnen Drahtes geschoben. Während die Enden dieser Spule zum Telephon führen, geht das eine Ende der ersteren zur Erde, das andere zur Antenne. Über dem Kerne dreht sich ein Hufeisenmagnet, in dessen Felde er sich also befindet. Der Drehung entspricht eine Änderung der Magnetisierung des Kernes, die aber infolge der Hysteresis hinter der magnetisierenden Kraft zurückbleibt. Die Hysteresis wird nach Marconis Ansicht durch die Wellen aufgehoben, die dadurch zu Stromstößen, auf die das Telephon reagiert, Veranlassung geben. (Elektrotechn. Ztschr. 1903. 23, 102.)

Vakuumpapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. Von W. Barner. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 203.)

Die Elektrochemie in der Lithographie. Von E. C. Handy. (Electr. World and Engin. 1902. 40, 943.)

Elektrochemische Oscillationen. Von W. Mc A. Johnson. (Electr. World and Engin. 1902. 40, 946.)

Behandlung goldhaltiger Lösungen. Von C. P. Townsend. (Electr. World and Engin. 1902. 40, 962.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Eine charakteristische Wirkung des Druckes auf Bromsilber.

Von J. M. Eder.

Das durch Druck auf eine trockene Gelatineplatte entstandene Bild ist mit dem latenten Lichtbilde insofern analog, als beide sich durch Bromwasser zerstören lassen; ein charakteristischer Unterschied besteht aber dennoch zwischen beiden Bildern, wenn man solarisierte Schichten als Reagens benutzt. Bis zur starken Solarisation belichtetes Bromsilber wird durch Druck (z. B. Schriftzüge mit stumpfen Glasspitzen, Metallgriffeln usw.) so verändert, daß es sich im Entwickler an den beeinflussten Stellen intensiv schwärzt, als ob ein normales Lichtbild sich darauf befände. Die kurze Belichtung, welche auf nicht vorbelichteten Trockenplatten ein ebenso intensiv geschwärztes Entwicklungsbild (durch Reduktion) geben würde, kann das solarisierte Bromsilber nicht zu solcher Reduktion bringen. Mithin liegt hier eine charakteristische, von der Lichtwirkung verschiedene Wirkung des Druckes auf Bromsilber vor. (Phot. Korr. 1902. 39, 702.)

### Unterschied des Solarisationsbildes auf Jodsilber und auf Bromsilber.

Von J. M. Eder.

Das Solarisationsbild auf Jodsilberkollodium wird durch Chromsäure ebenso wie das normale latente, negative Lichtbild zerstört. Die Zerstörung beider Bildarten geht langsam, stufenweise vor sich, ohne daß dabei ein Zwischenstadium zu beobachten wäre, bei welchem das positive Solarisationsbild in das normale negative Lichtbild umgewandelt ist, was bei Bromsilbergelatine leicht und sicher gelingt. Auch das Solarisationsbild auf nassem Bromsilberkollodium (nach dem Badeverfahren im Silberbade hergestellt) wird durch Chromsäure ganz analog wie bei Bromsilbergelatine so verändert, daß es sich zu einem normalen Negativ herabdrücken läßt. Es liegt demnach hier ein bemerkenswert verschiedenes photochemisches Verhalten des Solarisationsbildes einerseits auf Jodsilber und andererseits auf Bromsilber vor. (Phot. Korr. 1902. 39, 703.)

### Untersuchungen über die Kornvergrößerung beim Reifungsprozeß.

Von Lüppe-Cramer.

Der sogen. Reifungsprozeß, der die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine-Emulsion unter Umständen sehr bedeutend steigert, besteht, wie erwiesen, zum Teil in einer Vergrößerung des Bromsilberkornes. Verf. studierte ohne Anwendung des Mikroskopes den Einfluß chemischer Agentien auf den Kornvergrößerungsprozeß und bediente sich dabei als Versuchsobjekt einer sogen. kornlosen Emulsion, wie sie für das Lippmannsche Farbenverfahren verwendet wird. Verschiedene

Reihen von Reagentien verhalten sich in dieser Beziehung äußerst verschieden. 1. Verhindert wird die Kornvergrößerung u. a. durch die Oxydationsmittel Bichromat, Wasserstoffsperoxyd und Ferricyankalium; der außerordentliche Einfluß dieser Körper auf die Kornvergrößerung beweist, daß die sehr plausible Annahme der Reifung als Reduktionsprozeß hieran keine Stütze finden kann, da nicht einzusehen ist, was Kornvergrößerung mit Reduktion zu tun hat. Eine außerordentlich rasche Kornvergrößerung bewirken Ammoniak, Äthylendiamin, Bromkalium und Natriumsulfit, amidoessigsäures Natrium und Rhodan ammonium, also Reagentien, welche Bromsilber in mehr oder weniger hohem Grade aufzulösen vermögen. Da das Anwachsen des Kornes so erfolgt, daß die größeren Partikelchen die kleineren „aufzehren“, so ist es leicht verständlich, daß ein durch jene Agentien gebotener vorübergehender Lösungszustand der feineren Körner dieses Anlagern an die größeren unterstützt. Stark beschleunigt wird die Kornvergrößerung auch durch Bisulfit und Schwefelsäure. Die Wirkung dieser Agentien, besonders der letzteren, könnte so gedeutet werden, daß sie die Kornvergrößerung indirekt dadurch beschleunigen, daß diese Körper durch Verringerung der Bindekraft des Leims den Körnern leichteres Zusammentreten gestatten. Die Prüfung einer „kornlosen“ Kollodium-Emulsion auf ihr Verhalten beim Kornwachstum ergab auffallende Unterschiede gegenüber der Gelatine-Emulsion; nicht einmal Ammoniak und Äthylendiamin bewirken bei der ersteren eine Kornvergrößerung. Dieser Befund steht damit im Einklange, daß Kollodium-Emulsion durch Digestion mit Ammoniak nur relativ wenig in ihrer Empfindlichkeit steigt. (Phot. Korr. 1903. 40, 89.)

### Die Entwicklung von Chlorsilbergelatineplatten.

Von E. König.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen Liesegangs fand Verf., daß reine Chlorsilbergelatineplatten nach normaler Belichtung von 1-proz. wässriger Lösung von salzsaurem Diamidophenol (ohne Sulfitzusatz), ebenso von salzsaurem Diamidorscin schnell entwickelt werden. Die erhaltenen Bilder sind allerdings ziemlich dünn. Sogar eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Diamidophenollösung bringt das Bild in wenigen Sekunden zum Erscheinen. Mit Pyrogallol gelingt es durch Zusatz wechselnder Sulfitmengen, ganz verschieden gefärbte Bilder zu erzeugen. Die mit sulfithaltigen Entwicklern hervorgerufenen Bilder sind stets sehr kräftig und in der Aufsicht hell gefärbt, während sulfitfreie, neutrale oder alkalische Entwickler dünnere Bilder mit dunklem Silberniederschlag ergeben. Trichlorhydrochinon wirkt weit energischer als Hydrochinon und als Adurol; Dichlor-*p*-amidophenol und Edinol wirken schneller als *p*-Amidophenol. Beim Lösen der salzsauren Salze unter Zusatz von Sulfit erhält man äußerst hart wirkende Entwicklerlösungen, weil bei der Umsetzung der salzsauren Salze dieser Basen mit dem Natriumsulfit außer Bisulfit eine beträchtliche Menge Chlornatrium gebildet wird, das bei Chlorsilbergelatine ebenso verzögernd wirkt wie Bromkalium bei Bromsilbergelatine. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in wässriger Sulfitlösung wird schon durch geringe Mengen von Chlornatrium stark herabgedrückt. Nach Karl Schaum<sup>19)</sup> liegt bei Bromsilberplatten die Ursache der Verzögerung der Entwicklung durch Bromkalium in einer Verminderung der Löslichkeit des Bromsilbers; nach den vom Verf. beim Chlorsilber gemachten, angeführten Beobachtungen läßt sich schließen, daß in analoger Weise auch die Löslichkeit des Bromsilbers in sulfithaltigen Entwicklern durch Brom-Ionen stark vermindert wird und dadurch die verzögernde Wirkung des Bromkaliums tatsächlich so sich erklärt. (Phot. Korr. 1903. 40, 16.)

### Über die Anwendung der Alkalisalze der Amidoessigsäure zum Abschwächen photographischer Silberbilder.

Von B. Homolka.

Der in der Praxis viel angewendete Farmersche Abschwächer (ein Gemenge von Natriumthiosulfat und Ferricyankalium) hat den Nachteil, daß er sich nur ganz kurze Zeit hält, da das Ferricyankalium durch das Thiosulfat sehr rasch zu dem unwirksamen Ferrocyanid reduziert wird. Verf. hat nun gefunden, daß man einen vollwertigen Ersatz dieses Abschwächers, dabei aber einen haltbaren Abschwächer erhält, wenn man unter Beibehaltung des Ferricyankaliums als Oxydationsmittel statt des Natriumthiosulfates die Alkalisalze der Amidoessigsäure verwendet, welche, selbst vollkommen unempfindlich gegen die oxydierende Wirkung des Ferricyankaliums, Silberoxyd in reichlichen Mengen lösen. Zum Zwecke der praktischen Ausführung werden zu 100 ccm der unter dem Namen „Pinakolsalz-N“ im Handel befindlichen 20-proz. Lösung von amidoessigsäurem Natrium 5 g Ferricyankalium hinzugefügt. Die in brauner oder gelber Flasche aufzubewahrende, haltbare Lösung wird zum Gebrauche mit 5—10 Raumteilen Wasser verdünnt. Die Abschwächung geht rasch vor sich und macht sich durch einen violett-grauen Schleier bemerkbar. Nach kurzem Abspülen mit Wasser wird die Platte in ein saures Fixierbad gelegt, in welchem sie sofort klar und braunschwarz wird. Das Abschwächungsbad kann bis zur Erschöpfung wiederholt verwendet werden. (Phot. Korr. 1903. 40, 19.)

<sup>19)</sup> Physikal. Ztschr. 1900. 2, 554.