

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 28. März 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 25.)

No. 5. 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 Stellung des Radiums im periodischen Systeme nach seinem Spektrum.

Von C. Runge und J. Precht.

Das Funkenspektrum des Radiums läßt sich mit dem von Giesel in neuerer Zeit hergestellten Radiumbromid vortrefflich beobachten. Wenige Milligramme genügen, um mit kleinerer Dispersion das Spektrum wesentlich vollständiger zu erhalten, als es bisher beobachtet worden ist, und um mit größerer Dispersion die leicht photographierbaren Linien in bezug auf ihr Verhalten im magnetischen Felde zu untersuchen. Die Verf. haben dabei gefunden, daß die stärksten Radiumlinien den stärksten Baryumlinien und den entsprechenden Linien der verwandten Elemente Mg, Ca, Sr genau analog sind. Nach den Verf. hat man das Radium mit Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum in eine Gruppe chemisch verwandter Elemente zu setzen, wie es auch das chemische Verhalten von Radium, soweit es bekannt ist, verlangt. Die Verf. haben für Radium das Atomgewicht 257,8 berechnet, während es von Frau Curie zu 225 angegeben worden ist. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 285.) c

### Revision des Atomgewichtes des Ceriums.

Erster Teil.

Von Bohuslav Brauner und Alexander Batěk.

Mitgeteilt von B. Brauner.

Das Resultat dieses ersten Teiles der Revision des Atomgewichtes des Ceriums, welche hauptsächlich infolge der Angriffe von seitens Wyruboffs und Verneils<sup>1)</sup> unternommen worden ist, läßt sich kurz, wie folgt, zusammenfassen: 1. Die ausgeführten Analysen des Sulfates und des Oxalates, welche Salze aus durch verschiedene und untereinander kombinierte Methoden gereinigten Cerpräparaten, aus denen besonders jede Spur irgend welcher negativeren Erde (z. B. Thorerde) beseitigt werden mußte, dargestellt wurden, bestätigten, daß der bisher erhaltene Wert  $Ce = 140,25$  dem wahren Atomgewichte des Ceriums sehr nahe kommt. 2. Dagegen muß die von Wyruboff und Verneuil erhaltene Zahl  $Ce = 139,38$  für unrichtig erklärt werden, denn kein einziger von den mit dem aus verschiedenen Fraktionen des reinen Ceriums dargestellten Material ausgeführten Versuchen ergab ein kleineres Atomgewicht als  $Ce = 140$ . 3. Die mit bei zu niedriger Temperatur getrocknetem und deshalb unvollständig entwässertem Sulfat erhaltenen Zahlen nähern sich der zu niedrigen, von Wyruboff und Verneuil erhaltenen Atomgewichtszahl. 4. Das von den Verf. durch Glühen des Sulfates dargestellte reinste Certetroxyd entsprach seiner Farbe nach dem, was Brauner auf Grund seiner langjährigen Erfahrung für das reinste Präparat halten muß: ein Oxyd von fast weißer Farbe mit einem Stich ins Chamois. 5. Das rein weiße Certetroxyd Wyruboffs und Verneils wurde von den Verf. durch keine der manigfach abgeänderten Reinigungsmethoden und in keiner der erhaltenen Fraktionen gewonnen. Am wenigsten entsprach aber dem reinen Ceroxyd das Präparat, welches beim strengen Befolgen der Methode von Wyruboff und Verneuil erhalten wurde. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 103.) d

### Zur Lehre von der

### Wirkung der Salze als Beitrag zu den Quellungserscheinungen.

Von Paul von Schroeder.

Als Maßstab für den Einfluß von Salzen auf Gelatine wurde die „innere Reibung“ benutzt, welche im Ostwaldschen Apparate in einem gläsernen Thermostaten bei 25° C. ermittelt wurde. Die Versuche wurden mit Normallösungen der Sulfate, Nitrates und Chloride des Natriums, Kaliums und Ammoniums ausgeführt, welche 1 Proz. Gelatine enthielten. Hierbei zeigte sich, daß von den Kationen das Natrium-Ion die innere Reibung durchweg erhöht, das Kalium- und Ammonium-Ion, die in ihrer Wirkung nur wenig voneinander verschieden sind, die innere Reibung in den meisten Fällen erhöhen oder sie unverändert lassen, aber nur selten erniedrigen. Das Kalium-Ion wirkt etwas stärker als das Ammonium-Ion. Von den Anionen beeinflusst das  $SO_4$ -Ion stärker

die innere Reibung als das  $Cl$ -Ion und  $NO_3$ -Ion, von denen das letztere die schwächste Wirkung hat. Die Beeinflussung der inneren Reibung durch diese Salze ist weder von ihrem Molekulargewichte, noch vom Dissoziationszustande abhängig, sondern eine „additive“ Eigenschaft. Zwischen innerer Reibung von Gelatinelösungen und Erstarrungsgeschwindigkeiten lassen sich gewisse Beziehungen finden. Je weiter die Erstarrung vorschreitet, um so größer muß die innere Reibung der betreffenden Lösung werden. Die Ermittlung der inneren Reibung einer erstarrenden Gelatinelösung nach bestimmten Zeitabschnitten läßt also einen Schluß auf die Erstarrungsgeschwindigkeit derselben ziehen. Von Alkalisalzen wirken Sulfate fördernd, die Nitrates und noch mehr die Chloride hemmend auf die Erstarrungsgeschwindigkeit. Bei wiederholtem Erhitzen der Gelatine sinken die Werte für innere Reibung, welche nach entsprechend langem Erhitzen einen konstanten Wert annimmt; die Gelatine büßt ihre Fähigkeit zu erstarren ein. — Salze, welche nach Hofmeister die Quellungsgeschwindigkeit der Gelatine herabsetzen, erhöhen die Erstarrungsgeschwindigkeit, wonach auch ersteres als eine „additive“ Eigenschaft der Salze aufzufassen ist. Der Einfluß der Salze, welche fördernd oder hemmend auf die Gerinnung der Gelatine einwirken, ist als ein katalytischer zu bezeichnen. Die Salze, welche beschleunigend wirken, werden positive, die hindernd wirkenden dagegen negative Katalysatoren genannt. (Ledermarkt, Collegium 1902, 306, 311, 321.) π

### Die Berechnung

### der Verbrennungswärme mittels der Elementarzusammensetzung.

Von Erwin Voit.

Da ein Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärme nicht jedermann zur Verfügung steht, so hat Verf. schon vor längerer Zeit versucht, die Verbrennungswärme zu berechnen, und zwar mittels der Elementarzusammensetzung der Substanz. Bekanntlich versteht man unter „Verbrennungswärme“ die Wärmemenge, welche bei vollständiger Oxydation einer Substanz auftritt. Man könnte nun die Wärmetönung, mit der ein solcher Prozeß verläuft, ebenso gut als Funktion der Sauerstoffmenge betrachten, welche bei der Verbrennung gebunden wird, wie der Substanzmenge, welche verbrannt wird. Ist die Elementarzusammensetzung einer Substanz bekannt, so läßt sich diese zur völligen Oxydation nötige Sauerstoffmenge aus folgender Formel ableiten:

$$100 O = 8 \left( \frac{h}{1,01} + \frac{c}{3,0} + \frac{s}{5,30} \right) - o,$$

wenn h, c, s, o den Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Schwefel- und Sauerstoffgehalt von 100 g Substanz darstellen und mit O die zur Verbrennung von 1 g Substanz nötige Menge Sauerstoff (= Sauerstoff-Kapazität der Substanz) bezeichnet wird. Dividiert man die Verbrennungswärme von 1 g Substanz durch O, so erhält man den Wärmewert für 1 g Sauerstoff:  $\frac{\text{Kal.}}{O} = K$ . Verf. denkt sich den Verbrennungsprozeß einer Substanz in 2 Phasen zerlegt; das ist der Zerfall der Verbindung in die Atome und dann die Oxydation der Atome. Die Verbrennungswärme setzt sich daher aus 2 Komponenten zusammen, einmal der Wärmetönung, welche der Spaltung der Molekel, und dann der Wärmetönung, welche der Oxydation der isolierten Atome entspricht. Daraus ergibt sich schon, daß der Wert für K nicht konstant sein kann, sondern verschieden sein wird, je nach der Beschaffenheit der Atome und der Art ihrer Verknüpfung in der Molekel. Verf. hat zunächst für alle Kohlenstoffverbindungen, deren Verbrennungswärme vorlag, den Quotienten K berechnet und gefunden, daß bei den Verbindungen, welche zur gleichen Gruppe gehören, auch der Wert von K, man kann sagen, gleich ist. — Aus den weiteren Untersuchungen des Verf. geht hervor, daß, soweit die Verbrennungswärme chemischer Verbindungen in Betracht kommt, sich diese mit hinlänglicher Genauigkeit, wenigstens für physiologische Fragen, aus der Sauerstoff-Kapazität der betreffenden Verbindung und dem Gruppenwerte von K berechnen läßt. Auch die Verbrennungswärme von Gemischen, wie solche bei Betrachtungen über den tierischen Kraftwechsel vorkommen, läßt sich annähernd berechnen, wie Verf. nachgewiesen hat. — Es ist selbstverständlich, daß die direkt ermittelten Werte sicherer und genauer sind als abgeleitete, und daher auch sehr wichtig, daß in neuerer Zeit von verschiedener Seite weitere Unter-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 1897. 3. Sér. 17, 679.

suchungen zu direkter Bestimmung der für physiologische Vorgänge wichtigen Wärmetönungen gemacht wurden. Trotzdem wird die Berechnung der Verbrennungswärmen mittels des Wertes  $K$  noch in manchen Fällen mit Vorteil angewendet werden können. Nach einer Richtung hin wird die Konstante stets ihren Wert behalten, nämlich zur Kontrolle der Bestimmung der Verbrennungswärmen, und insbesondere zur Kontrolle der Elementaranalyse. (*Ztschr. Biol.* 1903. 44, 345.)  $\omega$

### Über den Brennwert

des Sauerstoffs bei einigen physiologisch wichtigen Substanzen.

Von Otto Krummacher.

Einer Aufforderung von Prof. E. Voit folgend, hat sich Verf. der lohnenden Aufgabe unterzogen, die Verbrennungswärme bei einigen physiologisch wichtigen Stoffen zu bestimmen. Zur Untersuchung gelangten Futtermittel, welche in Stoffwechselversuchen bei Vögeln verwendet worden waren, nämlich Reis, Weizen, ausgewaschenes Muskelfleisch und die bei diesen Versuchen erhaltenen Exkremente. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß wir nicht allein bei chemischen Individuen, sondern auch bei Substanzgemengen die Verbrennungswärme mit hinreichender Schärfe aus dem Quotienten  $K$  und der Elementaranalyse berechnen können, da es erlaubt ist, die durch das Experiment festgestellte Konstante  $K$  bei Substanzgemengen gleicher Gattung zu verwenden. (*Ztschr. Biol.* 1903. 44, 362.)  $\omega$

Über die Methodik zur Ermittlung der chemischen Konstitution der Alkaloide. Von R. Willstätter. (*D. pharm. Ges. Ber.* 1903. 13, 50.)

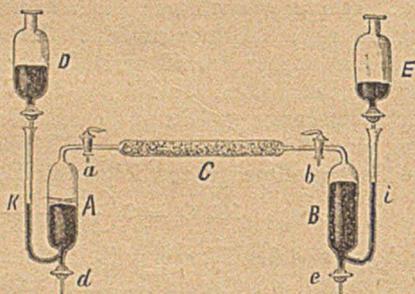
Die internationalen Atomgewichtstabellen. Von C. Glücksmann. (*Ztschr. österr. Apoth.-Ver.* 1903. 41, 219.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Monoschwefelkohlenstoff.

Von Julius Thomsen.

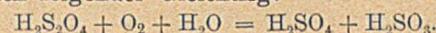
Schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts hat man versucht, eine Verbindung von Kohlenstoff und Schwefel zu bilden, deren Zusammensetzung dem Kohlenoxyd entsprechen sollte; trotzdem sind alle Bestrebungen in dieser Richtung vergeblich gewesen. In der vorliegenden Arbeit gibt Verf. ein einfaches Verfahren an, durch welches es ihm gelungen ist, Monoschwefelkohlenstoff, CS, darzustellen, indem er beistehenden Apparat zur Darstellung benutzt.  $A$  und  $B$  sind zwei Glasbehälter, mit Quecksilber gefüllt, sie sind beide mit zwei Hähnen  $d$  und  $e$  zum Ablassen des Quecksilbers versehen; die zwei Hähne  $a$  und  $b$  sind Dreiveghähne und dienen zur Zu- bzw. Ableitung der Luft zu dem Behälter.  $a$  und  $b$  sind ferner mittels eines Glasrohres  $C$  miteinander verbunden, in welchem Rohre eine Spirale aus Kupferdraht, der vorher gegläht und mit absolutem Alkohol gereinigt worden ist, angebracht ist. Trockener Stickstoff wird nun durch den Apparat geleitet, bis alle Luft hinausgetrieben ist. Das Rohr  $C$  wird nun rotglühend erhalten, indem  $C$  und  $A$  miteinander in Verbindung gesetzt werden.  $A$  wird mit einer passenden und bekannten Menge Stickstoff gefüllt, wonach ein paar Gramm reiner Schwefelkohlenstoff durch das Rohr  $k$  in  $A$  eingeführt werden, wobei jedoch der Hahn  $b$  vorher geschlossen wird. Beim Verdampfen der Flüssigkeit nimmt der Rauminhalt der Luft in  $A$  bedeutend zu. Den Hähnen wird nun eine solche Stellung gegeben, daß  $A$  und  $B$  in Verbindung miteinander gesetzt werden, und die Luft in  $A$ , die also aus einem Gemische von Stickstoff und Schwefelkohlenstoffdämpfen besteht, wird nun, indem man etwas Quecksilber vom Behälter  $D$  nach  $A$  fließen läßt, nach  $B$  hinübergetrieben, indem gleichzeitig eine passende Menge Quecksilber aus  $B$  abgelassen wird. In  $B$  wird man dann die benutzte Menge Stickstoff erhalten, eventuell mit etwas Schwefelkohlenstoffdämpfen und dem durch Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs gebildeten Gase gemischt. Dieses Gasmisch wird nun wechselweise zwischen  $A$  und  $B$  geleitet, indem die Luft jedesmal in  $A$  mit Dämpfen aus Schwefelkohlenstoff gesättigt wird. Den gasförmigen Körper, der auf diese Weise gebildet wird, hat Verf. auf verschiedenartige Weise untersucht und als Monoschwefelkohlenstoff bestimmt (CS). — Er bemerkt ferner, daß zwischen den drei Stoffen: Kupfer, Stickstoff und Kohlenstoffdisulfid nur zwei Prozesse möglich sind, entweder wird der Schwefelkohlenstoff vollständig unter Bildung fester Stoffe — Kupfersulfid und Kohlenstoff — zerlegt, oder der Schwefelkohlenstoff verliert die Hälfte der Schwefelmengen, indem er in eine gasförmige Verbindung übergeht; dieser letztere Fall ist mit dem vorliegenden Resultate übereinstimmend. (*Oversigt over Videnskaberne Selskabs Forhandling* 1903.)  $h$



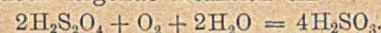
## Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure.

Von Julius Meyer.

I. Zusammensetzung der Hydrosulfite. Der Formel, welche von Schützenberger für die hydroschweflige Säure aufgestellt worden war, trat Bernthsen mit gewichtigen Gründen entgegen, ohne daß jedoch die von ihm vertretene Formel der hydroschwefligen Säure  $\text{HSO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zunächst Anklang fand. Um diese Formel als die richtige nachzuweisen, analysierte Verf. zunächst das feste Natriumsalz. Zweitens bestimmte er die Sauerstoffmengen, welche einerseits bei der Oxydation des Hydrosulfites zu Sulfit, andererseits des entstandenen Sulfites zum Sulfat erforderlich sind. Nach diesen Versuchen ist es ganz zweifellos, daß der hydroschwefligen Säure die Zusammensetzung  $\text{HSO}_2$  oder ein Vielfaches hiervon zukommt, und daß das Natriumsalz mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert, entsprechend der Formel  $(\text{NaSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ . Aus den Versuchen, das Molekulargewicht der Verbindung festzustellen, folgt nun, daß der hydroschwefligen Säure die Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zukommt. II. Reduktionsvermögen des Natriumhydrosulfites. Läßt man eine Lösung von Natriumhydrosulfit und Kaliumnitrit an der Luft offen stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit feine Krystalle von saurem schwefligsauren Natrium ab, und dieses Salz setzt sich dann weiter mit dem Kaliumnitrit um, wobei Stickoxydul entsteht. Zu sehr interessanten Reduktionsprodukten gelangt man, wenn die hydroschwefligsauren Salze auf Metallsalzlösungen einwirken, deren Metalle eine geringere Lösungstension haben als Wasserstoff. Das hydroschwefligsaure Natrium verhält sich im allgemeinen gegen Salzlösungen edlerer Metalle usw. wie Hydrazin, Schwefeldioxyd, Zinnoxidul usw., und es scheint der Schluß nicht unberechtigt, daß der kolloidale Zustand von Substanzen, welche auf diese Weise ausgeschieden sind, der primäre ist, und daß diesem dann Umwandlungen in den krystallinischen folgen. III. Verhalten der Hydrosulfite bei der Oxydation. Die Oxydation beim Schütteln von Natriumhydrosulfit mit lufthaltigem Wasser verläuft zum größten Teile nach folgender Gleichung:



Bei einem geringeren Teile, der von der Verdünnung, Wärme usw. abhängig ist, tritt jedoch folgende Reaktion ein:



IV. Zerfall der hydroschwefligsauren Salze. Die Zersetzung des hydroschwefligsauren Natriums verläuft beim Erwärmen wahrscheinlich folgendermaßen:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HNaSO}_3$ . V. Schluß. Ob man das Schwefelsequioxyd als das Anhydrid der hydroschwefligen Säure betrachten kann, ist wohl zweifelhaft. Die hydroschweflige Säure reiht sich an andere Säuren des Schwefels in ihrem Verhalten an, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Thioschwefelsäure		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Dithionsäure
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hydroschweflige Säure		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ Pyroschwefelsäure
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pyroschweflige Säure		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Überschweifelsäure.

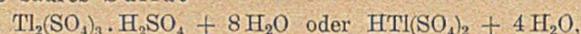
Für die hydroschweflige Säure wird folgende Konstitution in Betracht gezogen  $\text{NaSO}_2$ , doch sind die Ansichten hierüber noch sehr hypothetisch.

(*Ztschr. anorg. Chem.* 1903. 34, 48.)  $\delta$

### Salze und Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums.

Von R. J. Meyer und E. Goldschmidt.

Durch Absättigen eines bestimmten Volumens verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze mit  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  erhielten die Verf. ein schön krystallisiertes saures Sulfat



also eine Thallischwefelsäure, von der sich Alkalidoppelsulfate (s. unten) direkt ableiten. Bei einem anderen Versuche (Krystallisation bei niedriger Temperatur) wurde das höhere Hydrat  $\text{HTl}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Das neutrale Salz konnte im wasserfreien Zustande gewonnen werden durch Erhitzen der sauren Sulfate auf  $220^\circ$ . — Thallidoppelsulfate. Die Verf. konnten feststellen, daß das basische Salz  $\text{Tl}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  Marshall's (erhalten durch Zusatz von Kaliumbisulfat zu einer Thallsulfatlösung in Schwefelsäure) beim wiederholten Auskochen mit viel Schwefelsäure gerade so wie durch Salpetersäure in das neutrale Salz  $\text{TlK}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  übergeführt wird; es bleibt dabei ein kaliärmeres, sehr schwer lösliches basisches Salz im Rückstande. — Ein neues Thallithallosulfat von der Zusammensetzung  $7\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde erhalten durch teilweise Reduktion einer Thallsulfatlösung mit Wasserstoffsperoxyd. — Thallothallibromosulfat,  $\text{Tl}_2\text{Br}_2\text{SO}_4$ , wird in quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man Thallosulfat gepulvert mit wenig Wasser übergießt, mit Brom bis zur Lösung und Gelbfärbung schüttelt und die so erhaltene konzentrierte Lösung über Schwefelsäure verdunstet läßt, bis die zuerst ausgeschiedene seifige Masse kein Brom mehr abgibt und sich in ein festes gelbes Pulver verwandelt hat. — Ein ganz reines, wasserfreies Thalliacetat  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  gewinnt man nur durch Lösen des Oxydes in Eisessig bei Siedehitze; beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab. Es bildet mit Ammoniumacetat ein Doppelacetat der Formel  $(\text{NH}_4)\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ , das in glänzenden Prismen krystallisiert. — Die Darstellung von reinem

Thallioalat gelingt nach den Verf. am besten durch Fällung der Lösung von feuchtem  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in Eisessig mit Oxalsäure. Auf diese Weise wird stets ein saures Salz, eine Thallioxalsäure der Zusammensetzung  $\text{HTl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 238.)  $\beta$

### Reines Rhodium.

Von S. M. Jörgensen.

Die Bestimmung des Atomgewichtes von Rhodium, welche Verf. seinerzeit ausführte<sup>2)</sup>, und welche Seubert und Kolbe<sup>3)</sup> mit demselben Resultate wiederholten, wurde mittels Chloropentamminrhodiumchlorids vorgenommen. Verf. hat nun das Salz  $\text{Cl}[\text{Rh}.5\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  noch weiter zu reinigen versucht, um so mehr als er bei seinen Untersuchungen über die Xanthorhodiumsalze<sup>4)</sup> zu der Überzeugung gekommen war, daß auch das Chloropentamminchlorid, welches er bisher als völlig rein betrachtete, doch noch Spuren von Iridium enthielt. Auf zwei Weisen hat Verf. das Salz gereinigt. Das dargestellte reine Chloropentamminchlorid ergab bei Anwendung von 1,5–2 g in fein gepulvertem Zustande (oder in aschefreies Filtrierpapier eingewickelt und zuerst gegläht) durch Reduktion in Wasserstoff, und indem der Wasserstoff, während das Metall noch glühte, durch Kohlensäure verdrängt wurde, 34,95–34,97 Proz. Rhodium, während Verf. früher 34,99, 34,95, 35,00 und 34,99 erhalten hatte. Das vom Verf. früher untersuchte Chloropentamminrhodiumchlorid kann Iridium nicht in solchen Mengen enthalten haben, daß es die Atomgewichtsbestimmung in merklicher Weise beeinflussen konnte. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 82.)  $\delta$

### Laboratoriumsbeobachtungen.

Von N. A. Orlov.

1. Über einige Reaktionen des Jodsilbers mit Quecksilberbiodid. Das Jodsilber wird als die festeste Halogenverbindung des Silbers angesehen, die erhalten werden kann durch molekulare Umsetzung löslicher Jodmetalle mit Brom- und Chlorsilber, während das Jod durch Rückersetzung mit anderen Salzen nicht umgesetzt wird. Mit Jodpalladium vollzieht sich jedoch diese Umsetzung. Wird Jodsilber mit Chlorpalladiumlösung übergossen, so bräunt sich das Jodsilber, wird schwarz, es wird ein Gemisch von Jodpalladium und Chlorsilber erhalten, und die Flüssigkeit stellt zum Schluß reines Wasser dar. Brompalladium wirkt ebenso. Salpetersaures Palladium wirkt auf Jodsilber nicht ein, aber ein Zusatz von Chlor- oder Bromnatrium ruft die Reaktion hervor. Sublimatlösung gibt mit Jodsilber eine gelbe Doppelverbindung von Jodsilber und Quecksilberbiodid. Die Wirkung von Silbernitrat auf die Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium unterscheidet sich durch Wärmeempfindlichkeit; beim Erwärmen wird sie orangerot und bleicht beim Erkalten wieder ab, analog einer ähnlichen Verbindung von Kupferjodid mit Quecksilberjodid. Eine vollständige Umsetzung der Halogene zwischen Quecksilberchlorid und Jodsilber wird nicht beobachtet. Die Lösung von Jodpalladium gibt mit Quecksilberjodid schnell einen braunschwarzen Körper, der aber nicht  $\text{PdJ}_2$ , sondern eine Doppelverbindung von  $\text{HgJ}_2 + \text{PdJ}_2$  ist. Diese Verbindung ist nicht beständig, beim Erhitzen sublimiert anfangs Quecksilberjodid, darauf Jod, entstanden durch Zersetzung von Jodpalladium. 2. Das Doppelsalz des salpetrigsauren Nickels mit Ammoniak. Soret und Rabineau beschrieben unter dem Namen Nickeloxydiamminnitrit ein Nickelsalz von roter Farbe, welches aus Nickelsulfat und Kaliumnitrit in stark ammoniakalischer Lösung erhalten wurde. Das Salz erwies sich als eine Verbindung von Nickeloxydul, da es mit wenig Wasser Nickeloxydulhydrat und nicht Nickeloxdyhydrat gab. Die Analyse der Verbindung spricht für die Formel:  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{NO}_2)_4$ . 3. Über die Reinigung von Cer. Oberflächlich von Didym und Lanthan gereinigtes Cer wird in eine lösliche Oxidulverbindung übergeführt, als Carbonat oder Hydrat gefällt und in Essigsäure gelöst. Beim Eindampfen wird in der Lösung mittels Wasserstoffsperoxydes Didym erkannt, das sich abscheidende Ceracetat aber stellt vollständig weiße Krystalle dar, während die Mutterlauge rosa gefärbt bleibt. (Farmaz. Journ. 1903. 42, 5.)  $a$

Über Halogendoppelsalze vom 5-wertigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure. Von R. F. Weinland und C. Feige. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“<sup>5)</sup> berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 244.)

Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsperoxydes. Von K. Bornemann. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 1.)

Über die Thiocarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze. Von A. Rosenheim u. W. Loewenstamm. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 62.)

## 3. Organische Chemie.

### Studien über die Zersetzung des Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen.

Von Richard Ehrenfeld.

Das Ergebnis der Versuche besteht in folgendem: I. Der Äthylalkohol zerfällt bei der Destillation über dunkelrot glühende Kohle völlig in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Alle drei genannten Gase

treten in gleichen Volumteilen auf, so daß der Zerfallsprozeß in der Gleichung  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  seinen Ausdruck findet. II. Liegt die Temperatur der Kohle unter der dunklen Rotglut, dann ist der Zerfallsprozeß, welchen der Äthylalkohol erleidet, unmöglich durch eine oder mehrere einheitliche Gleichungen zu deuten. Namentlich steht einem derartigen Bemühen die relativ große Wasserstoffmenge, sowie der geringe Gehalt an Kohlenmonoxyd im aufgesammelten Gasgemische im Wege. Als wichtigstes Ergebnis läßt jedoch dieser Zersetzungsprozeß das Auftreten von bedeutenden Mengen Äthan erkennen. Nach allen Beobachtungen ist die Entstehung des Äthans einer primären Reduktion des Alkohols durch die Kohle zuzuschreiben, denn die Annahme einer sekundären Bildung des Äthans durch Polymerisations- und Kondensationserscheinungen anderer primär entstandener Zerfallsteile der Alkoholmolekel erweist sich als nicht stichhaltig. III. Wird der Äthylalkohol über Aluminiumpulver getrieben, dessen Temperatur unter der dunklen Rotglut gelegen ist, dann zerfällt er glatt in Äthylen und Wasser, welches letzteres sekundär zu Wasserstoff reduziert wird. Der Volumanteil des Wasserstoffs steht jedoch bedeutend hinter der Menge des Äthylens zurück, so daß auf eine unvollkommene Zersetzung des Wassers geschlossen werden muß. Der geringe Wasserstoffgehalt läßt die Annahme einer vorhergehenden Reduktion des Äthylalkohols zu Äthan und eine nachherige Abspaltung von Wasserstoff aus diesem Paraffin als unberechtigt erscheinen. IV. Eine Erhöhung der Temperatur des Aluminiumpulvers bis zur dunklen Rotglut hat zur Folge, daß nunmehr der Zerfall des Äthylalkohols als ein kombinierter Prozeß aufgefaßt werden muß, indem die Spaltung der Alkoholmolekel in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff gleichzeitig mit dem Zerfall in Äthylen und Wasser parallel verläuft. V. Eine Steigerung der Temperatur des Aluminiumpulvers auf helle Rotglut hat zur Wirkung, daß der totale Zerfall der Alkoholmolekel in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff bedeutend stärker gegenüber der Spaltung in Äthylen und Wasser hervortritt. VI. Die Erhöhung der Temperatur des Aluminiumpulvers auf Gelbglut begünstigt das Hervortreten der Spaltung in Methan, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in noch weit stärkerem Maße. Gleichzeitig geht ein energischer Reduktionsprozeß des Kohlenmonoxyds in statu nascendi durch das Aluminium vor sich, während der relativ geringe Volumanteil des Wasserstoffs am aufgesammelten Gasgemische zur Annahme einer unvollständigen Zersetzung des sekundär entstandenen Wassers trotz der hohen Temperatur nötigt. VII. Der Zersetzungsprozeß, welchen der Äthylalkohol bei der Destillation über Magnesiumpulver erleidet, dessen Temperatur unter der dunklen Rotglut gelegen ist, läßt sich kaum einheitlich deuten. Jedenfalls laufen analog wie bei der Destillation über erhitztes Aluminiumpulver zweierlei Arten von Zerfallsprozessen nebeneinander. Bemerkenswert ist die bedeutende Menge an Wasserstoff, welche hierbei auftritt. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 49.)  $\delta$

### Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat mit Äthylenbromid.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von R. Stollé.

Es hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Äthylenbromid im geschlossenen Rohre nicht der geringste Druck entsteht, die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes daher ausgeschlossen ist. Es lassen sich vielmehr drei Basen in Form ihrer Benzaldehydverbindungen vom Schmelzp. 128, 138 und 208° herausarbeiten, von denen nach der Stickstoffbestimmung ersterer die Formel:  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , der zweiten  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2$  die Formel:  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2$  der letzten die Formel:  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zukommen würde. Die Einwirkung von Äthylenbromid auf Hydrazinhydrat würde also ganz entsprechend der von Methyljodid verlaufen. *o*-Dihydrazine der aromatischen Reihe sind schon vor einiger Zeit von Franzen dargestellt worden. Dem Benzaldehydkondensationsprodukte vom Schmelzp. 128° würde der dem Äthylendiamine, dem Produkte vom Schmelzp. 208° der dem Äthylenimid entsprechende Hydrazinabkömmling zu Grunde liegen. Die Untersuchungen sollen auf Propylenbromid, Trimethylenbromid, Tribromhydrin usw. ausgedehnt werden. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 143.)  $\delta$

### Über die Konstitution

### der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe $\text{R} \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$ .

Von Giacomo Ponzio.

Die Resultate der Versuche, welche Verf. mitteilt, bestätigen, daß sich durch die Einwirkung des Wassers auf die Kaliumsalze der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe  $\text{R} \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$  Ammoniak, Kaliumnitrit und das Kaliumsalz der Säure  $\text{R} \cdot \text{COOH}$  bilden. Andererseits hat Verf. schon in früheren Arbeiten gezeigt, daß sich in den sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffen (wie auch in deren Salzen) eine einzige  $\text{NO}_2$ -Gruppe befindet, und daß sie durch Reduktion mit Aluminiumamalgam die Monoamine  $\text{R} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$  geben, wobei sich als Zwischenprodukte die Aldoxime  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NOH})$  bilden. Außerdem hatte Verf. durch einfache Einwirkung von Hitze auf Phenylidinitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$ , Benzaldehyd und durch Einwirkung von konzentrierter

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 1883. 27, 433. <sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. 1886. 34, 410.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1890. 260, 315. <sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 141.

Schwefelsäure Benzoesäure erhalten. Alle diese Tatsachen erlauben, den Schluß zu ziehen, daß die sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe 1. eine einzige NO<sub>2</sub>-Gruppe, 2. ein einziges, direkt am Kohlenstoffatom gebundenes Stickstoffatom, 3. ein Sauerstoffatom direkt am Kohlenstoffatom gebunden, 4. eine Oximidogruppe enthalten. Verf. sieht die sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe als Nitrohydroxamsäuren an:  $R \cdot C \begin{matrix} \text{ONO}_2 \\ \text{NOH} \end{matrix}$ . (*Journ. prakt. Chem.* 1903. 67, 137.)  $\delta$

### Die sauren Eigenschaften des Malonsäureesters.

Von D. Vorländer.

Verf. teilt interessante Untersuchungen (gemeinsam mit E. Mumme, P. Groebel und K. Tubandt) mit, die sich auf das Verhalten des Malonesters gegen Natriumäthylat bezogen. Es wurden dabei verschiedene, zum Teil neue Methoden angewandt, auf die hier nicht eingegangen werden kann, die aber übereinstimmend zu dem Ergebnis führten, daß der Malonester eine echte, wenn auch nur sehr schwache Säure ist, entsprechend der Formel als C-Säure:  $\begin{matrix} + \\ H \\ | \\ C \\ | \\ C:O(OR) \\ | \\ C:O(OR) \end{matrix}$ . Von neutralen Estern, wie Benzoesäureester und Phenyllessigester ist er genau zu unterscheiden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 268.)  $\beta$

### Bemerkungen zu N. Petkows

#### Abhandlung: „Über die Darstellung der Terakonsäure.“

Von Hans Stobbe.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß die genannte Arbeit Petkows<sup>6)</sup> durchaus nichts Neues enthält, sondern daß sie größtenteils ein Auszug von Stobbes früheren Publikationen ist, deren Literaturstellen Petkow anzugeben unterlassen hat. Die Ausbeuten Petkows übersteigen die des Verf. um nicht 1 Proz. — Da Verf. in den letzten Jahren des öfteren mit der Terakonsäure  $(CH_3)_2C:C:COOH$  zu arbeiten gehabt hat, hat er neue Erfahrungen gesammelt, die zu einer wirklichen Vereinfachung und Verbesserung geführt haben. Zur Synthese erforderlich sind Aceton, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat. Es ist nicht nötig, ganz reines Aceton zu verwenden, man braucht nur das käufliche, bei 56—58° siedende Produkt in der üblichen Weise mit Kalk zu entwässern und dann abzudestillieren. Der käufliche Bernsteinsäureester ist ohne weitere Reinigung zu verwenden, vorausgesetzt, daß er neutral reagiert. Für die Bereitung des Natriumäthylates ist keine besondere Sorgfalt erforderlich, es braucht nicht ganz alkoholfrei zu sein. Die drei Ingredientien dürfen nur langsam aufeinander einwirken, sie werden daher mit Äther verdünnt und ihr Gemisch zweckmäßig mehrere Tage lang mit Eis und Kochsalz gekühlt. Das bisherige fraktionierte Ausfällen der Säuren (Terakonsäure und Terakonestersäuren) hat Verf. verlassen; er versetzt jetzt die gekühlte Salzlösung mit einem sehr großen Überschuß von 30—50-proz. Schwefelsäure und erreicht dadurch, daß der größte Teil der Terakonsäure direkt in fast farblosen Nadeln oder Krusten auskrystallisiert. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 197.)  $\beta$

### Über die $\beta\beta'$ -Diaminoadipinsäure und eine neue Methode zur Darstellung von $\gamma$ -Aminosäuren.

Von W. Köhl.

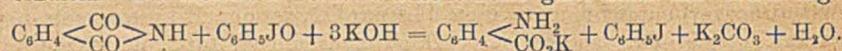
Wird Muconsäure mit konzentriertem Ammoniak auf 135—140° erhitzt, so läßt sich aus der Lösung ein in feinen, seidenglänzenden Nadelchen krystallisierender Körper isolieren, der als Dilactam der  $\beta, \beta'$ -Diaminoadipinsäure aufgefaßt werden muß. Aus ihm wurde mit Baryumhydroxyd die  $\beta, \beta'$ -Diaminoadipinsäure dargestellt: In Wasser schwer lösliche, wohl ausgebildete Krystalle; von 230° ab Bräunung, bei 265—280° Zersetzung. Da die Ausbeute auf diesem Wege (aus Muconsäure) schlecht ist, wurde versucht, ein besseres Verfahren ausfindig zu machen. Dieses wurde gefunden in der Umlagerung des Muconamids,  $NH_2 \cdot CO \cdot CH:CH:CH:CO \cdot NH_2$ . Erhitzt man das Amid mit konzentriertem Ammoniak 5 Std. auf 150°, filtriert ab und engt ein, so krystallisiert das Dilactam heraus. — Die Bildung des Dilactams der  $\beta, \beta'$ -Diaminoadipinsäure aus dem Amid der Muconsäure führte den Verf. auf den Gedanken, daß solche Lactame wohl allgemein aus den Amidn  $\beta, \gamma$ -ungesättigter Säuren gebildet werden könnten, welche Vermutung von Batt am Beispiele der Phenylisocrotonensäure geprüft und bestätigt gefunden wurde. Das Amid dieser Säure (Schmelzp. 130°) lieferte, mit konzentriertem Ammoniak auf 160° erhitzt, zwei Körper: Phenyl- $\gamma$ -buttersäure (Schmelzp. 216° unter Zersetzung) und einen Körper vom Schmelzp. 91°, der noch nicht untersucht, aber offenbar ein Lactam der Phenyl- $\gamma$ -aminobuttersäure ist. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 172.)  $\beta$

### Über ein neues Mittel zur Erzielung der Hofmannschen Reaktion.

Von J. Tscherniac.

Die Umwandlung von Amidn in Amine durch die Hofmannsche Reaktion ließ sich bis jetzt nur durch Hypochlorite oder Hypobromite in alkalischer Lösung ausführen; Hypojodite scheinen unwirksam zu sein. Dagegen hat Verf. im Jodosobenzol ein neues Mittel gefunden, die

Hofmannsche Reaktion zu stande zu bringen. Aus Phthalimid (1,47 g), Jodosobenzol und Kali wurde in guter Ausbeute (1,136 g) Anthranilsäure erhalten. Die Reaktion verläuft anscheinend glatt nach der Gleichung:



Zu bemerken ist, daß man, zum Unterschiede von der Reaktion mit Hypochloriten, keine Isatosäure erhält, wenn man nur 1 Mol. Ätzkali zur Anwendung bringt. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 218.)  $\beta$

### Verbesserte Methode zur Herstellung von Oxybenzaldehyden.

Von V. Vesely.

Die Oxyaldehyde werden gewöhnlich nach der Methode von Reimer-Tiemann<sup>7)</sup> dargestellt, indem man auf ein Gemisch von Phenolen und Chloroform Natronlauge einwirken läßt. Diese Reaktion ermöglicht die Einführung der Aldehydgruppe teils in die ortho-, teils in die para-Stellung zur Phenolgruppe. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist schlecht, man bekommt nur 20 Proz. Oxyaldehyde neben einer Menge von schmierigen Nebenprodukten. Darum hat Traube dieselbe dadurch zu verbessern gesucht, daß er eine alkoholische Natronlösung benutzt und diese nach und nach zuschüttet. Man bekommt aber auf diese Weise besonders das para-Derivat. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Man gibt zu dem Phenole zuerst nur den dritten Teil der nötigen Natronlauge, der Rest wird gleichzeitig mit Chloroform im Laufe der Reaktion langsam zugefügt unter stetem Umrühren mittels einer Rührvorrichtung. Da bei der Zersetzung der Salicylaldehydbisulfitverbindung immer ein wenig Schwefeldioxyd, das später bei der Destillation einen Teil des Aldehydes zersetzt, bleibt, so wird die Bisulfitverbindung auf einem Wasserbade binnen 3—4 Std. am Rückflußkühler, unter Zusatz von Schwefelsäure, gekocht. Bei der letzten Destillation des Salicylaldehydes wird der Kolben tief in ein Ölbad bis zum Abzugsrohre getaucht, und man erhitzt das Bad nur um 10° C. höher, als der Siedepunkt des Aldehydes liegt. Aus 200 g Phenol erhielt man nach Reimer-Tiemanns Methode 44 g o- und 7 g p-Oxybenzaldehyd, die Traubesche Methode gibt 38 g ortho- und 20 g para-Verbindung, nach den vorstehenden Modifikationen bekommt man 70 g ortho- und 12 g para-Verbindung. (*Listy chemické* 1903. 27, 65.)  $\beta$

### Über Phenoxyäthylen, Phenoxyacetylen und ihre Derivate.

Von Max Slimmer.

Unsymmetrisches Dibromphenoxyäthylen,  $Br_2C:CH \cdot OC_6H_5$ , wird dargestellt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tribromäthylen mit Phenolkalium. Tribromäthylen wird am besten durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetylenetetrabromid dargestellt. Zur Umwandlung in Dibromphenoxyäthylen werden 68 g Tribromäthylen mit einer kalten Lösung von 40 g Phenolkalium in 60 g absolutem Alkohol allmählich auf 100° erwärmt und 2 Std. hierbei erhalten. Dann wird das Gemisch in 300 ccm kaltes Wasser gegossen, nach Zugabe von 50 ccm Äther mit Kalilauge vom Phenol befreit, dann mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Drucke fraktioniert. Das so dargestellte Dibromphenoxyäthylen (Ausbeute 83 Proz. der theoretischen) bildet einen weißen, krystallinischen Körper (Schmp. 37 bis 38°, Siedep. 143° unter 25 mm Druck). — Trotz aller Bemühungen war es unmöglich, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromphenoxyäthylen Bromphenoxyacetylen darzustellen. — Versuche, das Natriumphenoxyacetylen durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Dibromphenoxyäthylen darzustellen, waren nur teilweise erfolgreich. — Weiter berichtet Verf. über Reaktionen des Tribromphenoxyäthylens,  $Br_2C:CH \cdot OC_6H_5$ . — Das Phenoxyacetylen wurde dargestellt durch Behandeln von  $\omega$ -Bromphenoxyäthylen (erhalten durch Einschmelzen von Acetylen dibromid in absolutem Alkohol mit festem Phenolkalium usw.) mit alkoholischem Kali. Es bildet ein dünnflüssiges Öl, das unter 35 mm Druck bei 75° siedet. Frisch destilliert ist es farblos, aber schon in wenigen Minuten wird es grün, und in ein paar Stunden ist es tief schwarz und dickflüssig geworden. Es riecht durchdringend, ähnlich dem Phenylacetylen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 289.)  $\beta$

### Azo- und Azoxybenzoesäureester.

Von F. Meyer und K. Dahlem.

Bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf ammoniakalische Kupferoxydullösung entstehen nach Versuchen von Vorländer und F. Meyer Azoverbindungen. Einige der auf diesem Wege dargestellten Azokörper zeigten wesentlich andere Schmelzpunkte, als in der Literatur angegeben werden. So soll der p-Azobenzoessäureäthylester nach Uspensky bei 114,5° schmelzen, während die Verf. einen Ester erhielten, der bei 144° schmilzt. Der m-Azobenzoessäureäthylester soll nach Fittica bei 97° schmelzen; es entstand dagegen ein bei 108—109° schmelzender Ester. o-Azoanisol schmilzt nach Starke bei 141°, gefunden wurde 153°. Es lag nun die Vermutung nahe, daß hier die schon oft gesuchten, aber noch nicht bekannten isomeren Azokörper vorlagen. Die Verf. haben daher einige Azo- und Azoxybenzoesäureester auf verschiedenen Wegen dargestellt und miteinander verglichen. Sie erhielten die Azokörper 1. durch Einwirkung von Diazoniumsalzlösungen

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 19; *D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 4322.

<sup>7)</sup> *D. chem. Ges. Ber.* 1876. 9, 423, 824.

auf ammoniakalische Kupferoxydullösung; 2. durch Oxydation der Amidoverbindungen mit Chromsäure; 3. durch Reduktion der Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen und darauf folgende Oxydation mit Luftsauerstoff. Es ergab sich, daß isomere Azoverbindungen nicht vorliegen, sondern daß man mit Hilfe der verschiedenen Darstellungsverfahren zu den gleichen Substanzen gelangt. Was den *p*-Azobenzoessäureäthylester anbelangt, so erklären sich die Differenzen zwischen den Beobachtungen der Verf. und den Literaturangaben daraus, daß der als *p*-Azobenzoessäureäthylester angesprochene Ester hauptsächlich aus *p*-Azoxyester besteht, der durch beigemischten *p*-Azoester orange gefärbt ist. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 331.)  $\delta$

### Über eine neue Synthese der Camphocarbonsäure.

Von N. Zelinsky.

6 g Bromcamphor (ortho-Derivat, Schmp. 76°) wurden in Anwesenheit von Äther mit 0,6 g reinen trockenen Magnesiumpulvers in Reaktion gebracht. Nach Verlauf der höchst energischen Reaktion wurde kurze Zeit Kohlensäure hindurchgeleitet und dann die gebildeten komplexen magnesiumorganischen Verbindungen mit kaltem Wasser und Schwefelsäure zersetzt. Die Camphocarbonsäure wurde aus der ätherischen Schicht mit wässriger Kalilauge ausgezogen und aus letzterer mit Schwefelsäure von neuem ausgefällt; sie scheidet sich völlig rein und farblos aus. Der in der wässrigen Lösung verbliebene Teil wird mit Äther aufgenommen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt die Säure den Schmelzpunkt 126—127°. Bei etwas höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Kohlensäureabspaltung. Eine Lösung in reinem Methylalkohol gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die tagelang unverändert bleibt. Aus 6 g Bromcamphor erhielt Verf. 2,5 g völlig reine Camphocarbonsäure. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 208.)  $\beta$

### Über Betaïnbildung. I.

Von Fritz Reitzenstein.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Verf. aufgenommen, um das Verhalten mehrfach halogenerter Fettsäuren auf tertiäre Amine zu prüfen, dann aber auch, um der Betaïnbildung selbst etwas näher zu treten in ihren Beziehungen zur Salzbildung. Verf. gibt zunächst einen kurzen Überblick über das vorhandene Material in der Literatur. — Pyridin und Trichloressigsäure ergaben unter Bedingungen, die bei monohalogenierten Essigsäuren zu Betaïnen führen, trichloressigsäures Pyridin, indem der größte Teil der Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure zerfällt. Die Zerlegung in diesem Sinne findet schon bei 60—70° statt. Das Gesagte gilt auch für Chinolin. Im Vergleich mit der Trijodessigsäure ist die Trichloressigsäure noch beständig zu nennen. Die Tribromessigsäure endlich hat vor der Trichloressigsäure nicht viel voraus. Abweichend äußert sich das Verhalten der Dichloressigsäure zum Pyridin einerseits, zum Chinolin andererseits. Pyridin und Dichloressigsäure geben das von Krüger bereits beschriebene basische Pyridin-betaïnchlorhydrat  $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot C_7H_7NO_2, H_2O$ . Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Chinolin dagegen wurde in einem Falle das Platinsalz eines Chinolinmethylenchlorids gefaßt, in einem anderen salzsaures Chinolin. In alkoholischer Lösung entsteht das dichloressigsäure Chinolin. Während bei Einhaltung derselben Versuchsbedingungen, Anwendung von absolutem Alkohol, die di- bzw. trichloressigsäuren Salze von Pyridin und Chinolin entstanden, führte die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Pyridin und Chinolin in absolut alkoholischer Lösung nicht zu Salzen, sondern zu Betaïnen. Und gerade hier möchte Verf. es als sicher erachten, daß der Betaïnbildung die Salzbildung vorausgegangen war. Für Umlagerungsversuche werden nur monochloressigsäure Salze in Betracht kommen können, wegen der zu leichten Zersetzbarkeit der Trichloressigsäure (z. B. gibt trichloressigsäures Chinolin beim Erhitzen auf 100° salzsaures Chinolin). Einer erneuten Prüfung wurde das Verhalten des Dimethylanilins zu den Halogenessigsäuren unterworfen. Die Darstellung von Salzen glückte nicht. Das Zimmermannsche Phenylbetaïnchlorhydrat wurde auf etwas einfachere Weise dargestellt und dessen Betaïnnatur erwiesen. Ein bestätigendes Resultat ist im Verhalten der Dichloressigsäure zum Dimethylanilin bezüglich des Verhaltens dieser Säure zum Pyridin zu erblicken. Chinolin nimmt hier eine Ausnahmestellung ein, indem unter seinem Einfluß die Dichloressigsäure zu Methylenchlorid zersetzt wird. Auch das Strychnin wurde zu diesen Betrachtungen herangezogen. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 305.)  $\delta$

Über  $\beta$ -Benzylisochinolin. Von L. Rügheimer und B. Friling. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 261.)

Beiträge zur Kenntnis der Derivate des  $\beta$ -Benzylisochinolins. Von L. Rügheimer und E. Albrecht. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 285.)

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Derivate des  $\beta$ -Benzylisochinolins. Von L. Rügheimer u. L. Schaumann. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 295.)

Über einige Homologe des  $\beta$ -Benzylisochinolins. Von L. Rügheimer und E. Albrecht. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 297.)

I. Studien über Tautomerie, insbesondere an einem semizyklischen 1,3-Diketon der Pentamethylenreihe. II. Zur Kenntnis stickstoffhaltiger Derivate von 1,3-Diketonen. Von Hans Stobbe. (Mitbearbeitet von Arthur Werdermann.) (Lieb. Ann. Chem. 1903. 346, 347, 371.)

Umwandlung von Tropidin in Tropin. Von A. Ladenburg. Rechtfertigung gegen Willstätter in bezug auf Priorität. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 326, 379.)

Zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Wallach. Von J. Kondakow. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 94.)

Über Benzhydrylhydrazin und symmetrisches Dibenzhydrylhydrazin. Von A. Darapsky. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 112.)

Über das aus Methylacetylaceton und 1,3-Dioxybenzol entstehende Kondensationsprodukt. Von K. Bülow. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 190.)

Notizen über die Schmelzpunkte der unsymmetrischen Diphenylthioharnstoffe. Von Karl Kjellin. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 194.)

Bemerkungen zur E. Bambergers und M. Tichvinskys Phenyl-diäthyltriazan. Von C. Harries. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 202.)

Über die Konstitution der Ellagsäure. Von C. Graebe. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 212.)

Über eine Synthese der Syringasäure und über Methylgallussäure. Von C. Graebe und E. Martz. Über die beiden vorstehenden Arbeiten ist im wesentlichen schon berichtet worden<sup>8)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 215.)

Über die Synthese eines bityklischen Systems mit Brückenbindung. Von Paul Rabe. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 225.)

Über die Anlagerung von Acetessigester an Carvon mittels Natriumäthylates. Von P. Rabe u. C. Weiling. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 227.)

Über die Anlagerung von Acetessigester an Carvon mittels Salzsäure. Von P. Rabe und C. Weiling. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 234.)

Über einige Ammoniumverbindungen. (XI. Mitteilung.) Von Hermann Decker. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 261.)

Zur Kenntnis der Disulfone. XII. Mitteilung. Über gemischte Disulfone. Von Theodor Posner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 296.)

## 4. Analytische Chemie.

### Quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

Von G. Frerichs.

Die bisher angewendeten Methoden sind entweder nicht besonders genau oder recht umständlich. Das Frerichssche Verfahren beruht einfach darauf, daß sich die im Wasser vorkommenden Nitrate durch Salzsäure sehr leicht in Chloride verwandeln lassen, und daß ein Überschuß an Salzsäure schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt wird. Man hat also nur nötig, den ursprünglichen Gehalt an Chloriden zu titrieren, mit Salzsäure zur Trockne einzudampfen, mit Wasser aufzunehmen und wieder zu titrieren. Die nach Abzug der ursprünglichen Menge verbleibende Menge Chlor entspricht dann dem Salpetersäuregehalte. Ausgeschlossen muß hierbei natürlich die Anwesenheit von Kohlensäure sein, da die Carbonate ebenfalls in Chloride übergeführt und dann als Salpetersäure mitbestimmt werden würden. Um die Carbonate des Calciums und Magnesiums, sowie auch Eisen und Aluminiumverbindungen und die geringen Mengen von Silicaten zu entfernen, dampft man zur Trockne ein (Bestimmung des Rückstandes) und behandelt den Rückstand mit Wasser. Das Filtrat, welches die Gesamtmenge der Chloride und Nitrate und einen Teil der Sulfate enthält, wird dann zur Bestimmung benutzt. (Arch. Pharm. 1903. 241, 47.) *s*

### Methodisches zur quantitativen Bestimmung von Jodkali im Harn.

Von Heinrich Singer.

Auf Grund vergleichender Versuche wird die folgende Ausführung empfohlen: Zur abgemessenen Harnmenge wird, am besten im Verhältnis 10:1, Eisenchlorid in etwa 3-proz. Lösung zugesetzt, filtriert und vom klaren Filtrate ein aliquoter Teil mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol, dann mit 2—3 Proz. verdünnter Schwefelsäure und zuletzt vorsichtig mit 10—15 Tropfen einer Lösung von salpetriger Säure in konz. Schwefelsäure versetzt und ausgeschüttelt. Die Klärung wird nötigenfalls durch leichtes, kurzdauerndes Anwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Die Harnflüssigkeit nebst dem Waschwasser wird so oft mit neuem Extraktionsmittel behandelt, bis, auch nach neuem Zusätze von Nitrit, keine Färbung mehr eintritt. Die auf einem feuchten Filter mit Wasser ausgewaschene Jodlösung wird schließlich mit 30 ccm Lösung von 5 g Natriumbicarbonat und 1 g Salzsäure in 1 l in einen Kolben gespült und mit Thiosulfatlösung titriert. (Ztschr. klin. Med. 1903. 48, 157.) *sp*

### Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Ceriums.

Von A. Waegner und A. Müller.

Die Verf. machen darauf aufmerksam, daß das käufliche Wismuttetroxyd (Bismutum peroxydatum, E. Merck) in stark salpetersaurer Lösung die Überführung von Cero- in Ceri-Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig bewirkt und daher zur volumetrischen Bestimmung des Ceriums benutzt werden kann, vorteilhaft nach folgender Vorschrift: Die Lösung des Cersalzes (etwa 25 bis 30 ccm) wird in einem Meßkolben von 110 ccm Inhalt mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure vermischt. Nach dem vollständigen Erkalten wird eine entsprechende Menge Wismuttetroxyd (für je 0,1 g Cer etwa 2—2,5 g) unter Umschwenken in mehreren Portionen eingetragen und schließlich der Kolbeninhalt nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen mit

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 121.

Wasser bis zur Marke ergänzt und gut durchgemischt. Man läßt hierauf absitzen (1—2 Std.) und gießt dann die tiefgelb gefärbte Flüssigkeit durch ein trocknes Faltenfilter in ein eben solches Gefäß ab. 100 ccm des Filtrates werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und nun in der üblichen Weise Hydroperoxydlösung von bekanntem Wirkungswerte bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit aus einer Bürette einfließen gelassen. Der geringe vorhandene Überschuß der Hydroperoxydlösung wird schließlich durch Titration mit einer Kaliumpermanganatlösung zurückgemessen. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen befriedigend überein mit den nach der Oxydationsmethode v. Knorres (mit Ammoniumsulfat) gewonnenen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 282.)  $\beta$

### Titerbestimmung der Permanganatlösung für die Eisenanalyse mit Ferrocyanium als Urmaß.

Von A. Gwiggner.

In dem Referate über obigen Gegenstand<sup>9)</sup> ist der Passus in Zeile 6 dahin richtig zu stellen, daß es heißen müßte: „Auch gelingt hierbei die Reduktion mit Zinnchlorür nicht ganz leicht, wodurch diese Methode etwas mißlich wird.“  $u$

### Über die volumetrische Bestimmung von Zink.

Von J. E. Clennell.

Nach der vom Verf. angegebenen Methode wird das Zink mittels einer etwa 0,2-proz. Lösung von Natriumsulfid, die etwas im Überschuß zugesetzt wird, gefällt. Der Überschuß von Natriumsulfid wird mit Silberkaliumcyanid nach folgender Gleichung bestimmt:  $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{KAg}(\text{CN})_2 = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NaCN} + 2\text{KCN}$ . — Das Zink in Erzen oder ähnlichen Substanzen wird auf gewöhnliche Weise in Lösung gebracht und die mit Ätznatron oder Ammoniak stark alkalisch gemachte Flüssigkeit gekocht, verdünnt und nötigenfalls filtriert. In Cyanidlösungen kann das Sulfid im allgemeinen direkt angewendet werden; in einigen Fällen jedoch kann es notwendig werden, das Cyan vorher zu entfernen. Die zu analysierende Flüssigkeit wird mit einem abgemessenen Volumen der 0,2-proz. Natriumsulfidlösung etwas im Überschuß vermischt, dann schüttelt man in einer geschlossenen Flasche. Um das Absetzen zu befördern, kann etwas Kalk hinzugegeben werden. Sodann wird alles oder ein aliquoter Teil filtriert und ein Überschuß der Kaliumsilbercyanidlösung hinzugegeben. Der Niederschlag von  $\text{Ag}_2\text{S}$  setzt sich im allgemeinen rasch ab und läßt sich leicht filtrieren und auswaschen (es kann vorkommen, daß noch etwas Kalk zugegeben werden muß). Etwa 5 ccm einer 1-proz. Kaliumjodidlösung werden dem Filtrate zugesetzt und die Flüssigkeit mit Silbernitratlösung titriert, bis eine schwach gelbliche Trübung bestehen bleibt. 1 g KCN = 0,3 g  $\text{Na}_2\text{S}$  = 0,25 g Zn. Diese Methode läßt sich selbstverständlich auch zur Bestimmung von Alkalisulfiden anwenden. Wenn die Flüssigkeit auch Cyanide enthält, muß ein besonderer Anteil der ursprünglichen Lösung mit Silbernitrat und Jod als Indikator nach der Behandlung mit Salzen, um das Sulfid zu entfernen, titriert werden. (Chem. News 1903. 87, 121.)  $\gamma$

### Nachweis von Antimon auf der Faser.

Von W. Kielbasinski.

Zum Nachweise von Antimon wird die Faser verascht und die Asche auf einem Platinbleche mit einem Stückchen metallischem Zink und einigen Tropfen Salzsäure 1:3 reduziert. Ein schwarzer Fleck auf dem Platin zeigt Antimon an. Bei sehr kleinen Mengen Antimon ist die Probe unzuverlässig, da der Niederschlag leicht auf dem Zink entsteht. Der schwarze Fleck entsteht aber sofort, wenn das metallische Zink durch Zinkstaub ersetzt wird. (Textil-u. Färberei-Ztg. 1903. 1, 77.)  $\varkappa$

### Trockene Methode

#### zur Bestimmung von Gold und Silber in Blasen-Kupfer.

Von Walter G. Perkins.

Das Verfahren beruht auf der Überführung des metallischen Kupfers durch Zugabe von Schwefel im Tiegel in Kupferstein; dieser wieder oxydiert sich zum Teil durch den Zuschlag, etwas Kupfer geht in die Schlacke, Gold und Silber gehen in den Bleikönig. Die Könige werden vor dem Treiben zur Entfernung des Kupfers zweimal angesotten. Man wägt 0,8—0,9 g Kupferspäne ab, teilt in 3 Teile, nimmt die Proben in kleinen 20 g-Tiegeln vor, in welche außerdem noch 0,8 g Schwefel, 1,8 g Kalium-Natriumcarbonat, 28 g Bleioxyd, 1,8 g Kieselsäure und darauf eine Salzdecke kommen. Man setzt die Tiegel in eine dunkelrote Muffel ein und steigert in 35 Min. auf Hellrotglut. Hauptbedingung für das Gelingen ist die Einhaltung einer reduzierenden Atmosphäre in der Muffel, wodurch Silberverluste vermieden werden. Man klopft die Tiegel öfter, um die Bleikügelchen am Boden zu sammeln. Die abgeschlagenen Bleikönige wiegen etwa 18 g. Sie werden einzeln angesotten, die Schlacke abgegossen und das Blei dabei schon bis auf 5—6 g abgetrieben. Diese Könige versetzt man mit etwa 20 g Probierblei und siedet bei niedriger Temperatur noch einmal an, bis wieder Könige von 5—6 g resultieren, die dann auf Kupellen vertrieben werden,

nachdem zum Schluß mehrere vereinigt sind. Der Goldgehalt nach dieser Methode wird genau ebenso hoch gefunden, wie der der Ansiedelmethode allein. Der Silbergehalt stimmt mit anderen, nassen und trockenen Proben gut überein. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., New Haven Meet.)

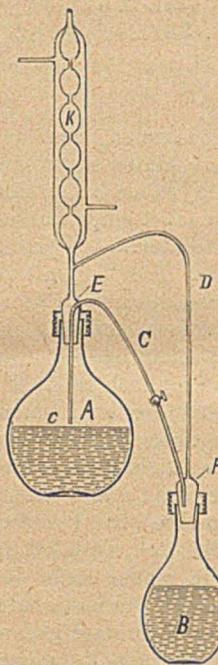
Die sogen. „kombinierte“ Methode dürfte wohl schneller und sicherer zum Ziele führen.  $u$

### Beiträge zur Frage der Fettbestimmung in tierischen Geweben, Futtermitteln u. dergl.

Von Th. Pfeiffer und R. Riecke.

Die Verf. haben unter Benutzung eines neuen Apparates, der unten beschrieben werden soll, festgestellt, daß bei der Nerking'schen Salzsäuremethode das Ätherextrakt stickstoffhaltig ist und daher nicht als reine Fettlösung angesprochen werden darf. Die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit einer salzsäurehaltigen Pepsinlösung bei Bluttemperatur nach Dormeyer ist daher entschieden vorzuziehen. Der von den Verf. konstruierte, kontinuierlich wirkende Extraktionsapparat besteht aus dem 500 ccm fassenden Verdauungs- und Extraktionskolben *A*; in ihm wird die zu untersuchende Substanz abgewogen und mit Pepsinlösung vorschriftsmäßig behandelt; der Zusatz einiger Siedesteinchen ist für die nachfolgende Ätherextraktion zweckmäßig. Nach beendeter Verdauung wird der Kolben *A* mit Hilfe eines ätherdichten Glasschliffes und zweier Spiralen an dem unteren Teile *E* des Kühlers *K* befestigt und steht nunmehr durch die beiden Glasrohre *C* und *D* mit dem etwa 300 ccm fassenden, vor der Destillation im leeren Zustande gewogenen Ätherreservoir *B*, das seinerseits gleichfalls durch einen Glasschliff und 2 Spiralen an dem mit *F* bezeichneten Teile des Apparates befestigt ist, in Verbindung. Das als Heber dienende Glasrohr *C* trägt an passender Stelle einen Glashahn. Vor Beginn der Extraktion wird der Flüssigkeitsstand im Verdauungskolben durch Nachgießen von Wasser so reguliert, daß das untere Ende *c* des Heberrohres *C* etwa 1 cm vom Flüssigkeitsspiegel entfernt ist. Die Kolben *A* und *B* werden zusammen mit etwa 300 ccm Äther beschickt, von welcher Menge etwa die Hälfte in das Ätherreservoir gelangt. Nach dem Zusammensetzen des Apparates wird zunächst der Äther im Extraktionskolben durch Erwärmen des letzteren in einem Wasserbade etwa 15 Min. lang in kräftigen Sieden erhalten, um die auf der Flüssigkeit schwimmende Hauptfettmenge in Lösung zu bringen. Findet eine mangelhafte Scheidung der Verdauungsflüssigkeit und des Äthers statt, so muß Kochsalz zugesetzt werden, wodurch der gerügte Übelstand sicher beseitigt werden kann. Nach Ablauf der angegebenen Frist wird das Wasserbad unter *A* fortgenommen und *B* hineingesenkt, worauf bei geöffnetem Hahne die kontinuierliche Extraktion in gewöhnlicher Weise beginnt; die Ätherdämpfe gelangen aus *B* durch *D* in den Kühler und sammeln sich in kondensiertem Zustande in *A*; überschreitet die Äthermenge im Extraktionsgefäße *A* eine gewisse Höhe, so tritt der Heber in Wirksamkeit, und das Spiel beginnt

von neuem. Je nach Verlauf von etwa 2 Std., wenn sich im Extraktionsgefäße wieder einmal etwa 150 ccm Äther angesammelt haben, wird die Destillation unterbrochen, und Kolben *A* wird neuerdings wieder bis zum kräftigen Sieden des Äthers erwärmt, worauf er vom Apparat abgenommen, mit der Handfläche lose verschlossen und vorsichtig, aber möglichst kräftig unter zeitweiser Entlassung der Ätherdämpfe umgeschwenkt wird. Es gelingt bei einiger Übung sehr gut, den warmen Äther mit sämtlichen Teilen der Verdauungsflüssigkeit in innige Berührung zu bringen, ohne daß sich irgendwie Verluste bemerkbar machen. Nach 24—30-stündiger Extraktionsdauer wird der Glashahn geschlossen und der Äther so weit wie möglich nach *A* destilliert. Kolben *B* wird alsdann abgenommen, von dem noch darin etwa enthaltenen Äther befreit und im Wassertrockenschranke bis zum konstanten Gewichte getrocknet, vorher aber durch einen gewogenen, mit etwas frischem Äther beschickten Reservekolben ersetzt. Erhält man nach abermaliger 6-stünd. Extraktion noch eine etwas größere Fettmenge, so muß noch eine dritte folgen usw. Letzteres wird jedoch nicht häufig nötig sein. Die nach der beschriebenen und nach der Dormeyerschen Methode gefundenen Zahlen stimmen sehr gut überein, immerhin läßt sich nicht bestreiten, daß nach der Methode der Verf. die Resultate stets etwas niedriger ausfallen. Die Verf. haben bei ihrer Methode die Verdauungsflüssigkeit vor der Extraktion mit Äther durch Zusatz mit Kaliumcarbonat neutralisiert, so daß das Fett stets vollständig stickstofffrei war; bei der Dormeyerschen Methode wurde das Fett leider nicht nach dieser Richtung hin geprüft. — Vergleichende Fettbestimmungen in Futtermitteln ergaben folgendes: Die Verf. untersuchten zunächst Weizenkleber und getrocknete Biertreber einerseits nach Dormeyer, wobei je 5 g Substanz mit Äther 10 Std. im Soxhlet'schen Apparate extrahiert und dann der Verdauung unterworfen



<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 54.

wurden, welchen Operationen eine Ausschüttelung der Verdauungsflüssigkeit mit Äther folgte; andererseits nach der Methode der Verf., gleichfalls unter Verwendung von je 5 g Substanz, sowie unter Neutralisation der Verdauungsflüssigkeit. Im Mittel von je 3 Parallelbestimmungen wurden gefunden:

	Welzenkleber	Biertreber
Nach Dormeyer . . . . .	4,92 Proz.	11,19 Proz.
„ Pfeiffer und Riecke . . . . .	5,05 „	4,49 „

Die Differenz bei der Biertreberuntersuchung erklären die Verf. so, daß die Biertreber freie Säuren enthalten, die in Form ihrer Kalksalze unlöslich sind, und die sich nach der Methode der Verf. nach Neutralisation der Verdauungsflüssigkeit der Bestimmung entziehen. Die Verf. haben noch weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin angestellt und kommen zu dem Schluß, daß die von ihnen beschriebene Methode sich in allen Fällen empfiehlt, in denen es sich um die Bestimmung der Neutralfette (Neutralisation der Verdauungsflüssigkeit) event. mit Einschluß der nichtflüchtigen freien Säuren (ohne Neutralisation der Verdauungsflüssigkeit) handelt. Die Methode von Liebermann und Székely dürfte sich dagegen zur Bestimmung der gesamten ätherlöslichen Substanzen, die flüchtigen Fettsäuren mit inbegriffen, eignen, trotzdem hierbei kleine Fehler unvermeidlich sind. (Mitteil. [d. landw. Inst. d. kgl. Universität Breslau 1902. II, 295.] ω

### Verschiedene Mitteilungen aus der Abteilung für Ölprüfung der Königlichen Technischen Versuchsanstalten.

Von D. Holde.

1. Qualitativer Nachweis von Mineralöl in Harzöl. Vor einiger Zeit hatte Verf. ein Verfahren beschrieben<sup>10)</sup>, das gestattete, kleine Mengen von Mineralschmierölen wie überhaupt von schweren Mineralölen in Harzölen sicher zu erkennen. Das Verfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Harzölen und Mineralölen in 96-proz. Alkohol und auf den verschiedenen Brechungskoeffizienten dieser Öle. Doch müssen die Proben mit 96-gew.-proz. Alkohol und nicht mit 96-vol.-proz. Alkohol geschüttelt werden, denn in 96-vol.-proz. Alkohol können bis zu 30 Proz. Harzöl ungelöst bleiben. — 2. Zur quantitativen Bestimmung des weichen Asphaltpeches in dunklen Zylinderölen. Nach vielen Versuchen erwies sich nachstehend angegebene Vorschrift zur Prüfung von Zylinderölen auf Asphaltpechgehalt als geeignet: Etwa 5 g des Öles werden bei +15° C. im 25-fachen Volumen Äther gelöst und in dieser Lösung mit dem 12 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen 96-gew.-proz. Alkohol unter langsamem Eintropfen und ständigem Schütteln versetzt. Nach 5-stündigem Stehen bei 15° C. filtriert man, wäscht mit Alkohol-Äther (1:2) aus, bis nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren pechartiger Bestandteile in das Filtrat übergehen. Das ausgewaschene Asphaltpech löst man in Benzol, dampft die Lösung ein, trocknet bei 105° C.  $\frac{1}{4}$  Std. und wägt das Asphaltpech nach dem Erkalten. — 3. Eine kleine Abänderung an der Versuchsvorrichtung bei Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten von Ölen. Die Einfüllung der Öle in die Dilatometer, sowie das Entleeren der letzteren von Flüssigkeit geschah bei dem vom Verf. beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Öle mittels Glaskapillaren, durch welche Luft angesaugt oder durchgeblasen wurde. Verf. verwendet jetzt mit dem besten Erfolge statt der Glaskapillaren Messingkapillaren von 1 mm lichter Weite, da erstere zu leicht zerbrachen. (Mitteil. Kgl. Techn. Versuchsanst., Berlin 1902. 20, 252.) δ

### Über Pentosanbestimmung.

Von B. Tollens.

Verf. weist darauf hin, daß die Bedenken, welche Jäger und Unger<sup>11)</sup> gegen die Tollenssche Pentosanbestimmungsmethode erhoben haben, schon vor langer Zeit von ihm selbst untersucht und auf ihre Bedeutung geprüft worden sind. Es werden einige Literaturstellen angeführt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 261.) β

### Über Rohrzucker-Analysen.

Von Woy.

Auf Grund der neusten Vereinbarungen ausgeführte Analysen fallen, wenn Probenahme und Mischung sorgfältig und richtig geschah (wogegen immer noch viel gesündigt wird), nach des Verf. Erfahrungen sehr gleichmäßig und gut übereinstimmend aus, auch was die Wasserbestimmung betrifft, bei der über 0,04 Proz. hinausgehende Differenzen nur ausnahmsweise vorkommen; ebenso befriedigend ist die Übereinstimmung der Aschenanalysen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 274.) λ

### Wasserbestimmung in Kolonialzuckern.

Von Prinsen-Geerligs.

Wie Gunning 1895 mitteilte, ist diese Bestimmung, wenn niedrig polarisierende, viel Invertzucker enthaltende Rohrzucker vorliegen, nicht mit Genauigkeit ausführbar, da (auch beim Trocknen im Vakuum) fortwährend weitere Zersetzungen erfolgen. In einer den praktischen Bedürfnissen genügenden Weise kann man sich jedoch helfen, wenn man von besseren Zuckern (95 Pol. und mehr) 5 g 2 Std. bei 103—107°

trocknet, bei geringeren aber, sowie bei Sirupen und dergl. folgendermaßen verfährt: Man wägt 3 g ab, löst in wenig heißem Wasser, läßt durch Röllchen von Filtrierpapier (zwei von 1 m Länge und 1 cm Höhe) aufsaugen und trocknet 4 Std. bei 105°. Versuche mit synthetischen Gemischen, die auf 37,4—43,6 Proz. Rohrzucker 33,3—39,2 Proz. Invertzucker enthielten, zeigten, daß nach dem Trocknen 33,6—38,0 Proz. wiedergefunden wurden, demnach wesentliche Zersetzungen nicht eintraten, allerdings in Abwesenheit von Salzen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 442.) λ

### Brix-Bestimmung in Sirupen.

Von Prinsen-Geerligs.

Die zahlreichen ausführlichen, mit synthetischen Gemischen angestellten und mit größter Genauigkeit durchgeführten Versuche, deren Resultate in zahlreichen Tafeln niedergelegt sind, ergaben, daß die Nichtzucker und Salze der kolonialen Melassen und Sirupe ein viel höheres spezifisches Gewicht als der Zucker haben, so daß ungefähr 1 T. Salz 1,6—1,7° Brix entspricht, und die Zahlen für Brixgrade und Reinheit irreführend sind. Um wenigstens zu konventionellen und vergleichbaren Zahlen zu gelangen, die den Bedürfnissen der Praxis genügen, ist es unabweislich, mindestens stets bei gleichbleibender Verdünnung und Temperatur zu arbeiten oder eine Temperatur-Korrektur anzubringen, da sonst noch weitere, je nach den Umständen variable und ganz unkontrollierbare Fehler unvermeidlich sind. (D. Zuckerind. 1903. 28, 443.) λ

### Methode der volumetrischen Gerbstoffbestimmung und Analyse gerbstoffhaltiger Hölzer und Extrakte.

Von A. Thompson.

Die Methode beruht auf der Oxydation des Gerbstoffs durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung. Man bestimmt 1. die Menge des aus einem bekannten Volumen Wasserstoffsperoxyd frei gemachten Sauerstoffs; 2. die Menge des aus demselben Volumen bei Gegenwart einer gewissen Menge Gerbstoff, der durch Behandeln mit 90-proz. Alkohol gereinigt werden kann, frei gemachten Sauerstoffs. Die Differenz von 1 und 2 ist die durch die angewendete Menge Gerbstoff absorbierte Menge Sauerstoff, dessen Volumen mit dem von reinem Tannin absorbierten verglichen wird, 0,10 g chemisch reines, wasserfreies Tannin absorbieren 20 ccm Sauerstoff, gemessen bei 0° und 760 mm. — Ferdinand Jean bemerkt zu dieser Methode, daß sie eine Variante des Terreilschen Verfahrens ist und nur den Gerbstoff, als Gallusgerbsäure ausgedrückt, angibt, wobei nicht beachtet wird, daß die verschiedenen Gerbstoffe sehr verschiedene Mengen Sauerstoff absorbieren. (Ledermarkt, Collegium 1902, 334.) π

### Mitteilungen über Versuche zur Ermittlung des Korrektur-Koeffizienten bei Gerbstoffanalysen.

Von G. Schweitzer.

Verf. findet in der Feststellung des Procterschen Korrektur-Koeffizienten bei einem beliebigen Filtrierpapier unter Anwendung von Kaolin praktische Schwierigkeiten und glaubt, daß zwischen den Analysen verschiedener Chemiker größere Differenzen als seither entstehen werden. Da die Anwendung des Schleicher & Schüllschen Filtrierpapiers 605 extrahart und Verwerfung der ersten 250 ccm Filtrat nur sehr geringe Differenzen (höchstens 0,7 Proz. gerbende Substanz) von dem neuen Verfahren gibt, so hält er die bisherige Methode für einfacher und sicherer. (Ledermarkt, Collegium 1903, 23.) π

### F. Jeans Methode:

#### Kastanienholzextrakt in Eichenholzextrakt aufzufinden.<sup>12)</sup>

Von Henry R. Procter und F. Austyn Blockey.

Die Verf. fanden, daß auch reines Eichenholzextrakt und ein Auszug von Eichenholzspänen aus Jodsäure Jod in deutlich erkennbarer Weise frei machten. (Ledermarkt, Collegium 1903, 23.) π

Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung. (II. Mitteilung.) Von M. Dittrich und C. Hassel<sup>13)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 284.)

Bestimmung der Jodzähl in ätherischen Ölen. Von Sanglé-Ferrière und L. Cuniase. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 169.)

Bestimmung des Kaliumchlorates in Tabletten. Von C. Carrez. (Répert. Pharm. 1903. 3. Sér. 15, 97.)

Zur Jodometrie des Hydrazins. Von E. Rupp. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 140.)

Die Bestimmung der verfügbaren Phosphorsäure in Düngern. Von W. F. Sutherst. (The Analyst 1903. 28, 66.)

Über Untersuchung von Paraffinkerzen. Von D. Holde. (Mitteil. Kgl. Techn. Versuchsanst., Berlin 1902. 20, 241.)

Über die Wellmansche Reaktion. Von F. Seiler und A. Verda. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 63.)

Bericht über eine von mehreren Seiten ausgeführte chemische Analyse einer Kupferschlacke. Von Thorn Smith. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 295.)

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 232.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 37; D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4440.

<sup>12)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1902. 26, 1004.

<sup>13)</sup> Vergl. hierzu Chem.-Ztg. 1903. 27, 196.

Das Nehmen von Durchschnittsproben für die chemische Analyse. Von C. Bender. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 310.)

Kontinuierliche saccharometrische Wage. Von Josse. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 817.)

Betriebskontrolle in Zuckerfabriken. Von Gröger. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 44.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Untersuchungen über den Kupfergehalt von Most und Wein.

Von Th. Omeis.

Verf. hat Moste bzw. Weine, welche von Reben stammten, die teils mit Kupfer-Kalkbrühe, teils mit Kupfer-Sodabrühe gespritzt, zum Teil überhaupt nicht gespritzt waren, auf ihren Kupfergehalt geprüft und nachstehende Resultate erhalten: Der Kupfergehalt der Moste, welche aus den mit Kupfer-Kalkbrühe bespritzten Reben stammten, betrug in 1 l 0,42—1,3 mg. Bei den Mosten, welche von mit Kupfer-Sodabrühe gespritzten Reben gewonnen waren, betrug der Kupfergehalt 0,386—1,80 mg in 1 l. In den verschiedenen Weinen konnte Kupfer überhaupt nicht, bzw. höchstens 0,053 mg in 1 l nachgewiesen werden. In Mosten, welche von Reben stammten, die nicht gespritzt waren, konnte ebenfalls Kupfer, und zwar 0,38—0,921 mg in 1 l nachgewiesen werden. Hiernach gelangen bei der Behandlung der Reben mit Kupferbrühen nur geringe Mengen Kupfer in den süßen Most, wenn das Spritzen der Reben mit Kupferbrühen zu richtiger Zeit, d. h. nicht zu spät erfolgt; bei der Gärung des Mostes wird alles oder doch nahezu alles Kupfer durch die Hefe niedergerissen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 116.) *st*

### Das Vorkommen von Zink in Fruchtsäften und Beerenweinen.

Von G. Benz.

Wiederholt konnte Verf. in Fruchtsäften bzw. Obstmaischnen, welche einen abnormen Geschmack zeigten, beträchtliche Mengen Zink nachweisen. Das Metall war dadurch in die Fruchtsäfte gelangt, daß diese einige Zeit in Zink- oder verzinkten Gefäßen aufbewahrt wurden. Nach der Ansicht des Verf. waren die gefundenen Mengen Zink so erheblich, daß der Genuß der Säfte sicher eine Gesundheitsgefährdung zur Folge gehabt hätte. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 115.)

*Auch Ref. hat in einem Falle im Weine nicht unbeträchtliche Mengen Zink nachgewiesen, welches jedenfalls in derselbe Weise, wie oben beschrieben ist, in den Wein gelangt sein dürfte.* *st*

### Nachweis künstlicher Farbstoffe in Nahrungs- und Genußmitteln.

Von Ed. Spaeth.

Verf. hat gefunden, daß man gefärbten, konservierten Früchten (Preißelbeeren, Marmeladen) die zugesetzte künstliche Farbe mittels Natriumsalicylates vollständig entziehen und dann auf Wolle fixieren kann. Etwa 30—50 g der Früchte werden mit Wasser in einem Becherglase verdünnt, mit einigen Gramm Natriumsalicylat versetzt und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade erhitzt. Man filtriert, wäscht gut nach mit heißem Wasser, versetzt das Filtrat mit einigen cm verdünnter Schwefelsäure und erhitzt es unter Zuzugabe einiger fettfreier Wollfäden etwa  $\frac{1}{2}$  Std. im Wasserbade. Hat künstliche Färbung stattgefunden, so sind dann die Wollfäden intensiv gefärbt. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 117.) *s*

### Eine neue Zimtfälschung.

Von W. Schmitz-Dumont.

Zwei gelegentlich der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle entnommene Proben gemahlener Zimts zeigten äußerlich weder nach Farbe, Korn, Geruch, noch Geschmack irgend welche Abweichung von einer gemahlener alten Cassia-Rinde. Unter dem Mikroskope fielen jedoch sofort große keulen- und stäbchenförmige, teilweise gekrümmte Stärkekörner und gelbbraune bis rotbraune, mehr oder weniger flache, splitterige Fragmente, ähnlich dem grob pulverisierten Schellack, auf. Die Zimtpulver erwiesen sich als mit Galgant (Rhizoma Galangae), und zwar mit bereits extrahiertem Galgant versetzt. Die eine der gefälschten Proben enthielt annähernd 20 Proz. Galgant. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 32.) *ß*

### Einfluß der Baumwollsamemehl- und Sesamkuchen-Fütterung auf die Beschaffenheit des Butterfettes.

Von A. Swaving.

Nach den Mitteilungen des Verf. gibt Baumwollsamemehl, welches mit Tierkohle behandelt wurde, eine viel schwächere Halphensche Reaktion als das ursprüngliche Öl. Die Stärke der bei der Reaktion auftretenden Rotfärbung bleibt monatelang bestehen, wenn man die Lösung im Dunkeln aufbewahrt. Bei den vom Verf. ausgeführten praktischen Versuchen wurden in drei je 8—21 Tage dauernden Reihen 2 Kühe täglich mit 2—4 kg Baumwollsamemehl gefüttert und die gewonnene Milch verbuttert. Die Untersuchung der Butter zeigte, daß der bei der Halphenschen Reaktion wirksame Bestandteil des Baumwollsamemehls bei der Fütterung mit Baumwollsamemehl unverändert in das Butterfett übergeht. Der Übergang dieses wirksamen Bestandteiles findet innerhalb 24 Std. statt. Wird die Fütterung mit Baumwollsamemehl unterbrochen, so dauert es einige Tage, bis die die Reaktion verursachende

Verbindung vollständig aus dem Tierkörper verschwunden ist. Bei der Fütterung mit Baumwollsamemehl gaben die betreffenden Butterfette Halphensche Reaktionen, welche im Maximum Butterfettmischungen mit 5 Proz. Baumwollsamemehl entsprechen. Die Baumwollsamemehl-Fütterung übt keinen Einfluß, weder auf die Butterproduktion, noch auf die Refraktometerzahl, noch auf die Reichert-Meißlsche Zahl des Butterfettes aus. Um die von einigen Autoren behauptete, von anderen dagegen verneinte Frage, ob der wirksame Bestandteil des Sesamöles bei der Fütterung mit Sesamkuchen in die Butter übergeht, zu entscheiden, wurden in zwei, 8—11 Tage dauernden Versuchsreihen je 2 Kühe täglich mit 2—4 kg Sesamkuchen gefüttert und die aus der Morgen- und Abendmilch gewonnene Butter nach Baudouin, sowie nach Soltsien auf Sesamöl geprüft. Keine der 11 Butterproben gab hierbei eine Reaktion. Es geht hiernach der wirksame Bestandteil des Sesamöles bei der Fütterung mit Sesamkuchen nicht in das Butterfett über. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 97.) *st*

## 6. Agrikulturchemie.

### Wichtigkeit des Rübenbaues.

Von Rümker.

Verf. erörtert die in land- und volkswirtschaftlicher Hinsicht gar nicht hoch genug zu schätzende Bedeutung des deutschen Rübenbaues, der für die Hebung der gesamten Landeskultur durch nichts anderes zu ersetzen ist. (Bl. Rübenbau 1903. 10, 72.) *λ*

### Rosams Konservierungsverfahren für Rübenblätter und -köpfe.

Von Fallada.

Dieses Verfahren zur „sauren Ensilage“ hat sich praktisch gut bewährt und liefert, genau nach Vorschrift ausgeführt, ein gutes und bekömmliches Futter. Der Gehalt an Oxalsäure ist gering, der an nicht eiweißartigem Stickstoff findet sich hauptsächlich in Form von Ammoniakverbindungen vor und nur zu geringem Teile in der organischer Basen und Amidosäuren. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 25.) *λ*

### Melassefütterung.

Von Preißler.

Es muß durchaus angestrebt werden, sämtliche Melassen zu verfüttern, und dieses Ziel ist erreichbar, wenn die Zuckerfabriken selbst die Herstellung reinen, gesunden Melassefutters in die Hand nehmen, vor allem die der Torfmelasse. Grüne Melasse ist zur weiteren Verwendung und landwirtschaftlichen Verwendung nicht geeignet. (Bl. Rübenbau 1903. 10, 75.) *λ*

### Über eine bedeutende Rübeninfektion durch Rhizoctonia violacea.

Von Fr. Bubák.

Im Jahre 1902 wurden in der Umgebung von Königsstädtl stellenweise 15—20 Proz. der gesamten Rübenernte durch Rhizoctonia violacea infiziert, und alle zur Bekämpfung der Krankheit gewöhnlich benutzten Mittel haben sich als erfolglos erwiesen. Während der Zuckergehalt von gesunden Rüben 15,6—15,9 Proz. betrug, ist er bei den infizierten Rüben bis auf 12,8—10,6 Proz. gesunken. (Listy cukrovarnické 1903. 21, 249.) *je*

### Schädiger und Krankheiten der Zuckerrübe.

Von Stift.

Dem für 1902 erstatteten Berichte (Österreich-Ungarn betreffend) sind folgende interessante Einzelheiten zu entnehmen: 1. Von Rüsselkäfern wurden in einer Fabrikwirtschaft von 150 ha bis 21. Mai 700 kg = etwa  $5\frac{1}{2}$  Mill. Stück gesammelt. 2. An einzelnen Stellen eines Rübenfeldes waren die Rüben von der Bakteriosis (Schwanzfäule) befallen und zugleich nesterweise von Nematoden in bisher noch nicht beobachtetem Umfange, so daß z. B. an gänzlich verkümmerten, nur 9—90 g schweren Wurzeln allein 70 und mehr Weibchen haften. 3. Wurzelbrand und Bodenbeschaffenheit wurden abermals als in innigstem Zusammenhange stehend befunden, und wurzelbrandige Rüben konnten durch Versetzen in normalen (keineswegs besonders geeigneten) Boden zur Weiterentwicklung und völligen Ausheilung gebracht werden. 4. Rotfäule wird zweifellos durch stagnierende Nässe begünstigt und kann durch kräftige Kalkdüngung bekämpft werden. 5. Wurzelkropf kam in merkwürdigen Exemplaren vor, z. B. 1130 g schwer an einer Rübe von 180 g Gewicht. 6. Gelbfleckigkeit trat in verschiedenen Gegenden zum ersten Male und recht intensiv auf; Witterungs- und Bodenverhältnisse spielen eine wichtige Rolle, die aber noch nicht genügend aufgeklärt ist. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 3.) *λ*

### Versuche, betreffend die Wirkung insekten- und pilztötender Mittel auf das Gedeihen damit behandelter Pflanzen.

Von J. Moritz.

Bei der großen Steigerung des Verkehrs auf dem Gebiete des Pflanzenhandels liegt die Gefahr einer Einschleppung und Verbreitung von Pflanzenfeinden nahe. Es erweist sich daher als notwendig, den Einfluß insekten- und pilztötender Mittel auf das Gedeihen der damit behandelten Pflanzen zu untersuchen. Es wurden diesbezügliche Versuche mit Schwefelkohlenstoff und Kupfersulfat angestellt, deren

desinfizierende Kraft bekannt ist. Die zu untersuchenden Pflanzen wurden in einem Blechkasten von 126 cdm Rauminhalt, auf dessen Boden zwei Schalen mit Schwefelkohlenstoff standen, den Dämpfen desselben ausgesetzt, nach einer gewissen Zeit in Töpfe oder Ackererde gepflanzt und ihr Gedeihen beobachtet. Dasselbe war durchaus normal, falls die Pflanzen nicht länger als 4 Stunden dem Schwefelkohlenstoff ausgesetzt waren, während welcher Zeit bis 72 g desselben verdampft waren. 24-stünd. Behandeln (Verdampfung = 160 g) tötete ausnahmslos sämtliche Pflanzen. Die Temperatur stieg nie über 24° C. Zur Untersuchung der Wirkung des Kupfersulfates wurden die Pflanzen einige Stunden lang in 0,5—1-proz. Lösung desselben getaucht, dann abgespült und angepflanzt. Es ergab sich fast immer, daß die verwendeten Pflanzen (Obstwildlinge) bei dieser Behandlung litten, und zwar Apfelwildlinge am wenigsten, Birnen und Pflaumen am meisten. (Arb. a. d. biol. Abteil. f. Land- u. Forstwirtschaft d. Kaiserl. Gesundheitsamtes III, 2. Heft, 103.) o

### Über die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schildläuse.

Von J. Moritz.

Als Versuchsmaterial dienten amerikanische Äpfel, die mehr oder weniger mit Schildläusen (*Aspidiotus perniciosus* Comst.) besetzt waren. Die Untersuchung, ob das betreffende Objekt lebend oder tot war, wurde so ausgeführt, daß Verf. dasselbe unter dem Mikroskope mit einem Deckglase zerdrückte. In ersterem Falle strömte der Körper- oder Eiinhalt lebhaft in das umgebende Wasser aus, in letzterem Falle nicht. Die zu untersuchenden Apfelstücke wurden zusammen mit einer Schale von Schwefelkohlenstoff unter eine luftdicht schließende, 2700 ccm fassende Glasglocke gebracht und so bei Zimmertemperatur mehrere Stunden den Dämpfen ausgesetzt. Hierdurch wurde die Abtötung von 75—100 Proz. der vorhandenen Schildläuse und Eier bewirkt. (Arb. a. d. biol. Abteil. f. Land- u. Forstwirtschaft d. Kaiserl. Gesundheitsamtes III, 2. Heft, 130.) o

### Versuche, betreffend die

### Wirkung von gasförmiger Blausäure auf Schildläuse, besonders auf die San José-Schildlaus (*Aspidiotus perniciosus* Comst.).

Von J. Moritz.

Mit Schildläusen behaftete amerikanische Äpfel und japanische Pflaumen wurden in einem großen Blechkasten der Wirkung gasförmiger Blausäure ausgesetzt. Diese wurde innerhalb des Kastens aus Schwefelsäure und Cyankaliumlösung entwickelt und direkt in den Abzugschornstein abgeführt. Die Untersuchung auf Leben oder Tod der Schildläuse wurde nach der vom Verf. schon häufig benutzten Methode (*vergl. vorstehendes Referat*) vorgenommen. Es ergab sich entgegen älteren, besonders amerikanischen Literaturangaben, daß die aus 3,6 g Cyankalium entwickelte Menge Blausäure bei einer Einwirkungs-dauer von 1—2 Std. bei Temperaturen zwischen 7 und 30° nicht genügt, sämtliche Tiere oder Eier zu töten. (Arb. a. d. biol. Abteil. f. Land- u. Forstwirtschaft d. Kaiserl. Gesundheitsamtes III, 2. Heft, 138.) o

Düngungsversuche zu Samenrüben. Von Briem. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 29.)

Ventilationseinrichtung für Rübenmieten. Von Groß. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 37.)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Zum Nachweise des Rohrzuckers im Milchzucker.

Von C. E. Carlson.

Die Conradysche<sup>14)</sup> Prüfung des Milchzuckers auf einen Gehalt an Rohrzucker ist nach dem Verf. folgendermaßen auszuführen, wenn man vor Täuschungen gesichert sein will: 0,5 g Milchzucker, 0,5 g 25-proz. Salzsäure und 0,05 g Resorcin werden mit 5 ccm Wasser in einem Reagierzylinder, welcher mit einem Kork verschlossen ist, in dem ein Stück Kapillarrohr befestigt ist, 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Schon bei weniger als 1 Proz. Rohrzucker tritt binnen 4 Min. Rotfärbung ein. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 133.) s

### Über die Untersuchung der Mandelseife.

Von J. W. Schindelmeiser.)

Da mitunter beobachtet wurde, daß sich nach dem Gebrauch von sog. Mandelseife, d. h. einer Seife, die mit Nitrobenzol parfümiert ist, empfindliche Entzündungen der Augenlider einstellen, hat Verf. solche Seifen auf ihre schädlichen Bestandteile geprüft. Ein direktes Abdestillieren der fraglichen Seifenlösungen gelang nicht, da sich ein lästiges Schäumen einstellte und das erhaltene Destillat zu unrein wurde. Daher gibt Verf. folgenden Gang der Analyse an: 10 g Seife werden in 100 ccm 90-gräd. Alkohol unter geringem Erwärmen im Wasserbade gelöst, 25 ccm kalt gesättigte Chlorcalciumlösung zugesetzt und 10 Minuten erwärmt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Wasser auf 300 ccm verdünnt und darauf mit durchstreichendem Wasserdampfe destilliert. Das trübe Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt und im Verdunstungsrückstande desselben das Nitrobenzol in bekannter Weise nachgewiesen. (Receipt 1903. 2, 2.) e

<sup>14)</sup> Pharm. Centralh. 1895. 36, 209.

## Über die Reaktionen des Guajakols.

Von G. Guérin.

Bekanntlich färben sich alkoholische Guajakollösungen mit einem Tropfen der officinellen Eisenchloridlösung rein blau, eine größere Menge des Reagens gibt eine smaragdgrüne Färbung. Wässrige Lösungen geben unter denselben Bedingungen eine bräunliche Färbung und Trübung. Wenn man Ammoniak, danach Alkalihypochlorit einer wässrigen Guajakollösung zusetzt, so entsteht Grünfärbung, sobald man Wärme anwendet. Eine wässrige Guajakollösung, die mit einigen Tropfen 10-proz. Natriumnitritlösung, dann mit einem Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt wird, färbt sich orangerot (Adrian). Diesen Reaktionen kann Verf. folgende beiden hinzufügen: A. Wässrige Guajakollösungen, die mit einer 1- oder 2-proz. Chromsäurelösung behandelt werden, geben eine bräunliche Färbung und einen bräunlichen Niederschlag. B. Dieselben wässrigen Guajakollösungen färben sich, wenn sie mit 1- oder 2-proz. Jodsäurelösung versetzt werden, braunorange und setzen einen kermesfarbigen Niederschlag ab. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 173.) r

### Zum Nachweise des Heroins.

Von F. Zernik.

Heroin, der Diacetylerster des Morphins, wird sowohl als freie Base, als auch als Chlorhydrat therapeutisch verwendet. Es hat eine Anzahl von Reaktionen mit dem Morphin gemeinsam; nachstehende ist jedoch charakteristisch für das Heroin, da weder Morphin, noch Codein, noch ein anderes Alkaloid sie gibt. Versetzt man eine Spur Heroin auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, so löst es sich alsbald mit gelber Farbe; nach einiger Zeit, sofort beim gelinden Erwärmen, tritt Grünblaufärbung auf, die nach einiger Zeit wiederum einer völligen Gelbfärbung Platz macht. Erhitzt man Heroin mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, so tritt nach Goldmann<sup>15)</sup> der Geruch nach Essigester auf. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 65.) s

### Über das Vorkommen des Nerols, eines neuen aliphatischen Terpenalkohols in ätherischen Ölen.

Von H. v. Soden und O. Zeitschel.

Der von A. Hesse und O. Zeitschel<sup>16)</sup> im französischen ätherischen Orangenblütenöle aufgefundenen, rosenartig riechende Terpenalkohol C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, das Nerol, ist, wie jetzt gezeigt wird, auch in dem aus Blättern, Zweigen und jungen Früchten der bitteren Pomeranze destillierten Petitgrainöl vorhanden, wiewohl letzteres ein billiges und geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung des Nerols darstellt. Letztere wird eingehend beschrieben. Das Nerol aus Petitgrainöl ist ein farbloses Öl, es riecht, namentlich in der Verdünnung, wesentlich frischer und rosenartiger als Geraniol. Spez. Gew. bei 15° = 0,880, opt. Drehung = ± 0, Siedepunkt unter Atmosphärendruck 225—227°. Das Nerol geht, in Gegensatz zu Geraniol, mit Chlorcalcium keine feste, in Petroläther unlösliche Verbindung ein. Der bis jetzt dargestellte Körper war noch mit geringen Mengen (10—15 Proz.) Geraniol verunreinigt; die Verf. wollen versuchen, ihn völlig zu reinigen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 265.) β

### Das ätherische Öl der Abies sibirica.

Von J. Schindelmeiser.

Dieses Öl wird jetzt noch zum größten Teile in der Kleinindustrie durch Destillation junger Zweige und Nadeln mit Wasserdämpfen gewonnen. Die Hauptlieferanten sind die Ostgouvernements des europäischen Rußlands, im besonderen Wjatka. Das Handelsprodukt stellt eine etwas verharzte, dicke Flüssigkeit mit angenehm aromatischem Geruche dar, welchem es wohl auch seine Verwendung verdankt. Was den Gehalt an l-Borneolacetat, l-Pinen, Drehungsvermögen und spez. Gewicht anbelangt, so steht das sibirische Fichtennadelöl dem ätherischen Öle der Hemlock-Tanne (*Tsuga canadensis* Carr.) und der amerikanischen schwarzen Tanne (*Picea nigra*) nahe. Ein vom Verf. untersuchtes Öl der Abies sibirica enthielt ebenso viel Borneolacetat (50 Proz.), wie das von Hunkel<sup>17)</sup> untersuchte Öl der Abies canadensis und das von Kremers untersuchte Öl der Picea nigra. Das Öl, welches Verf. untersucht hat, hatte das Drehungsvermögen  $\alpha_D^{20} = -43^{\circ} 35'$ ,  $d_{20} = 0,929$  und siedete unter Zersetzung bei 160—270°. Im Destillate konnte Essigsäure nachgewiesen werden, was auf den Zerfall des Acetats bei höherer Temperatur hinweist. Daher wurde das Öl nur bis 190° abdestilliert und der Rest der Vakuumdestillation unterworfen, wobei er unter 20 mm bei 90—140° siedete. Das Übergegangene wollte aber selbst nach längerem Stehen nicht kristallisieren. Aus der Fraktion bis 190° konnte Verf. ein stark linksdrehendes Camphen isolieren:  $[\alpha]_D^{20} = -94,61^{\circ}$ . (Nach einges. Sep.-Abdr. aus den Sitzungsber. der Naturforscher-Gesellsch. bei der Univ. Dorpat 1903. 13 [II], 193.) c

<sup>15)</sup> D. pharm. Ges. Ber. 1899. 9, 4.

<sup>16)</sup> Journ. prakt. Chem. 1902. 66, 502.

<sup>17)</sup> Pharm. Review 1896. 14, 35.

Untersuchungen über die Beschaffenheit käuflicher Filix-Rhizome und -Extrakte. Von O. Penndorf. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 141, 150.)

Kritische Bemerkungen zur Pharmacopoea Helvetica III. Von W. Wobbe. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 87, 112.)

Rasche Prüfung des officinellen Kreosotes mittels Glycerins und Wassers. Von R. Michonneau. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 161.)

Über eine Identitätsreaktion des Pyramidons. Von G. Rodillon. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 172.)

Über eine neue Abart der Sonnenblume. Von A. Woronkow. (Westnik shirow. weschtsch. 1902. 3, 342.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Über die Widerstandsfähigkeit

#### trockener pflanzlicher Organismen gegen giftige Stoffe.

Von W. Kurzwelly.

Vegetative Zustände wie Dauerformen werden durch giftige Stoffe, wie auch hohe Temperaturen frischer früher abgetötet als im getrockneten Zustande. Exsikkatortrockene Objekte sind noch widerstandsfähiger als lufttrockene. Absolut geschützt vor dem Eindringen der Zusatzstoffe sind aber auch exsikkatortrockene Dauerzustände nicht. Mit der Länge der Einwirkungsdauer geht der Auskeimungsstermin der Versuchsobjekte durchgängig zurück. Sehr interessant ist, daß exsikkatortrockene Sporen von *Phycomyces nitens* (eines Schimmelpilzes) sich in 100 Proz. Alkohol besser und länger keimfähig halten, als wenn sie lufttrocken aufbewahrt werden; daß ferner Antiseptika in Lösung von absolutem Alkohol in ihrer Wirkung herabgesetzt werden, und daß diese andererseits dampfförmig intensiver wirken als im flüssigen Zustande. (Pringsh. Jahrb. wissensch. Botanik 1902. 38, 291.)

#### Umwandlung der Eiweißstoffe durch die niederen Pilze im Zusammenhange mit einigen Bedingungen ihrer Entwicklung.

Von Wl. Blutkewitsch.

Bei Ausschluß aller organischen Substanzen mit Ausnahme von Pepton bezw. Fibrin erfolgt aus diesen durch *Aspergillus*, *Mucor* und *Penicillium* Bildung von Ammoniak und anderen stickstoffhaltigen Produkten, darunter Tyrosin und Leucin. Die Umwandlung der Eiweißstoffe wird von der Bildung von Amidosäuren begleitet, was durch Vermittelung eines von den Pilzen produzierten proteolytischen, dem tierischen Trypsin ähnlichen Enzyms erfolgt. Es wurden die Bedingungen und die Art der Abscheidung desselben, sowie die weiteren Zersetzungsprozesse sehr eingehend durch Kulturversuche und Analysen studiert. Auf die zahlreichen interessanten Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. (Pringsh. Jahrb. wissensch. Botanik 1902. 38, 147.)

#### Über die Entwicklung der Hefe in Zuckerlösungen ohne Gärung.

Von Iwanowski.

Eine vor Jahren in russischer Sprache erschienene Arbeit des Verf. ist kürzlich von Richter zum Gegenstande der Kritik gemacht worden und wird deshalb jetzt im Auszuge, aber mit Anführung der wichtigen Versuche, wiedergegeben. Die Folgerungen, welche Verf. zog, und welche er den Ausführungen Richters gegenüber durchaus aufrecht erhält, sind die folgenden: 1. Die von Pasteur erörterten Beziehungen zwischen der Alkoholgärung und dem Sauerstoff sind unzutreffend. 2. Die Gärung wird bedingt durch Konzentration und Zusammensetzung der Nährlösung, denn a) je höher die Konzentration von stickstoffhaltigen Substanzen (Pepton) ist, desto schwächer ist die Gärung; b) je höher die Konzentration von Zucker in der Nährlösung ist, desto stärker verläuft die Alkoholgärung; c) in Lösungen, welche etwa 0,5 Proz. Zucker und ungefähr doppelt so viel Pepton enthalten, ist fast keine Alkoholgärung zu bemerken. Die Versuchsergebnisse Richters decken sich zum Teil tatsächlich mit denen des Verf., zum Teil sind die Abweichungen durch andere Versuchstemperatur und dergl. zu erklären. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [II] 10, 151, 180, 209.)

#### Experimentell-kritischer Beitrag zur Lehre von der Glykolyse.

Von Ernst Bendix und Adolf Bickel.

Es wird gezeigt, daß die ganze Lehre ungenügend fundamementiert ist. Um das Verschwinden von Zucker einwandfrei nachzuweisen, ist die Bestimmung des absoluten Zuckergehaltes erforderlich. Es läßt sich aber nachweisen, daß in eiweißhaltigen Flüssigkeiten eine solche nicht möglich ist. Hierfür wurde die anerkannt beste Methode, diejenige von Ries, zu Grunde gelegt. Es wird das Eiweiß durch Phosphorwolframsäure-Salzsäuremischung und nachfolgende Koagulation im siedenden Ölbad beseitigt. Man erhält hiermit übereinstimmende Zuckerwerte, wenn man gleiche Quantitäten desselben Blutes anwendet, ebenso auch, wenn man denselben stets gleiche Mengen Zucker noch zusetzt; die Resultate stehen aber nicht mehr im richtigen Verhältnisse, sobald gleich große Volumina derselben Zuckerlösung bekannten Gehaltes ungleich großen Blutmengen zugefügt werden. Daraus geht hervor, daß der im Blute natürlich vorhandene Zucker nicht quantitativ bestimmt werden kann,

in Übereinstimmung mit früheren Ermittlungen von Bendix, wonach Eiweiß einen Teil dieses Zuckers mehr oder minder innig an sich kettet. — Im zweiten Abschnitte wird festgestellt, daß auch andere als enzymatische Prozesse Glykolyse vortäuschen können. Dabei betrachtet Verf. die Wirkung des überlebenden Blutes selbst nicht als enzymatisch. Es werden aber auch unter den üblichen Versuchsbedingungen Bakterien nicht mit genügender Sicherheit ferngehalten. Schließlich kommen rein chemische Momente in Betracht. Es wird daran erinnert, daß nach mehrseitiger Feststellung das angebliche Enzym in alkalischer Lösung weit stärker als in neutraler wirksam und in saurer Lösung nahezu indifferent sein soll. Der im Blute angenommene Alkaleszenzgrad genügt aber, um die polarimetrische Zuckerbestimmung zu beeinträchtigen, wie die eigenen Versuche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein ergaben; aber auch die Bestimmung der Reduktionskraft wird unrichtig, weil solche Alkaligrade bei der eingehaltenen Temperatur schon eine direkte Zerstörung durch Oxydation von Zucker bewirken. Direkt gegen Enzymwirkung spricht jedenfalls ein noch eingehender zu verfolgender Versuch, durch geringe Blutmengen eine Verminderung des Gehaltes von Zuckerlösungen zu bewirken, da dieser völlig negativ verlief. (Ztschr. klin. Med. 1903. 48, 79.)

#### Über Agglutinine und Präzipitine.

Von A. Wassermann.

Vom Verf. und anderen wurde früher schon erwiesen, daß in der agglutinablen Substanz eine resistenterere haptophore und eine labilere funktionelle jetzt als agglutinable bezeichnete Gruppe anzunehmen ist. Dies wurde nunmehr auch dadurch erwiesen, daß Tiere mit der agglutinablen Gruppe beraubten Bakterien immunisiert werden konnten; ferner ergab sich das Vorhandensein entsprechender Gruppen, der haptophoren und agglutinophoren, an der agglutinierenden Substanz. Doch gelang es nicht, mit den durch Beseitigung der letzteren Gruppe erhaltenen Agglutinoiden ein Antiagglutinin zu erzeugen. Normales Erythrocyten-Agglutinin ist mit dem immunisatorisch bereiteten identisch: beide erzeugen Antiagglutinine, welche gegenseitig ihre Wirkung aufheben. Aus der Ähnlichkeit dieses Agglutinins mit den Bakterienagglutininen wird gefolgert, daß auch für diese das gleiche gilt. Präzipitable und agglutinable Substanz sollen identisch sein, weil nach Zusatz von genügenden Mengen Kulturfiltrat zu agglutinierendem und präzipitierendem Serum und dadurch eingetretener Präzipitation die obestehende Flüssigkeit auch sehr starken Verlust an ihrem agglutinierenden Titer erlitten hatte. Ist die präzipitierende Kraft des Serums nicht völlig erschöpft, so bleibt der agglutinierende Titer hingegen voll erhalten. Wurde mit Hilfe dieser Methode aus einem *Pyocyaneus*-Filtrat die agglutinable Substanz ausgefällt, so zeigten mit der restierenden Flüssigkeit immunisierte Tiere im Gegensatz zu mit Vollfiltrat behandelten bei gleichem Immunisierungs- viel geringeren Agglutinationswert; damit dürfte die Verschiedenheit von Agglutinin und Immunkörper auch bezüglich der haptophoren Gruppe erwiesen sein. Für die Praxis ergibt sich die Folgerung, daß eine Agglutinationserscheinung um so beweisender für eine bestimmte Art ist, je näher die Verdünnung dem für diese ermittelten Endwerte liegt, da alsdann die etwa mit anderen Arten gemeinsamen Partialagglutinine sicher über die Grenzverdünnung hinaus sind. Ferner ergibt sich aber daraus, daß ein negativer Ausfall unter Umständen nicht beweisend ist. In zweifelhaften Fällen wird empfohlen, an Stelle der sichtbaren Agglutination die quantitative Bestimmung der gebundenen Agglutininmengen zu setzen. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 267.)

#### Über die Bindung des Tetanustoxins durch das Gehirn.

Von Besredka.

Verf. glaubt, bindende Beweise gegen die Annahme gefunden zu haben, daß die Bindung durch dieselbe Seitenkette erfolge, die in Freiheit gesetzt das Antitoxin bildet. Der eine ist, daß Gehirnmasse nach Behandlung mit Toxinlösung und völligem Auswaschen des Überschusses bei Mäusen typischen Tetanus hervorruft. Läßt man auf ein solches toxisches Gehirn antitetanisches Serum einwirken, wäscht man dann wieder den Antitoxinüberschuß aus, so verhält es sich ganz wie normales Gehirn, schützt gegen dieselbe Toxindosis und gibt nach Bindung einer höheren Dosis wieder Anlaß zum Tetanusausschlag. Einwände, welche man im Sinne der Seitenkettentheorie gegen die Beweiskraft dieser Versuche erheben könnte, macht Verf. selbst und widerlegt sie (*freilich nicht in überzeugender Weise*). (Ann de l'Inst. Pasteur 1903. 17, 138.)

#### Bemerkungen über das Ovomuroid.

Von Leo Langstein.

Milesi will aus Eierklar unter Vermeidung der Erhitzungs-koagulation einen dem Ovomuroid ähnlichen, aber reichlich Phosphor enthaltenden Proteinstoff erhalten haben. Es schien danach möglich, daß Ovomuroid im Eierklar nicht von vornherein vorhanden sei, sondern erst beim Erhitzen unter Abspaltung eines phosphorhaltigen Komplexes entstehe. Verf. erhielt aber nach dem Verfahren Milesi einen Körper, der in Eigenschaften und Zusammensetzung (nur Spuren P) durchaus

dem gewöhnlichen Ovomuroid entsprach. Das Ovomuroid gibt übrigens, entgegen den meisten Angaben, die Reaktion von Adamkiewicz. Die Angabe Zanettis, daß  $\frac{1}{3}$  des Gesamtschwefels durch Kochen mit Säuren in kurzer Zeit abgespalten werden kann, konnte nicht bestätigt werden; dagegen sind nach der Methode von F. N. Schulz beinahe  $\frac{3}{4}$  leicht abspaltbar, woraus geschlossen wird, daß der größere Teil des Schwefels in cystinähnlicher Bindung vorhanden sei. Chondroitinschwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Der Gehalt des Eierklars an Ovomuroid scheint ein konstanter zu sein und beim Aufbewahren keine Vermehrung zu erfahren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 510.) *sp*

### Über die Wirkung zweier neuer Verbindungen d. Arsens u. Phosphors.

Von R. Kobert.

1. Phosphorsuboxyd, von Michaelis dargestellt, wurde in Mengen von 0,5—1 g einem mittelgroßen Hunde mehrere Tage hintereinander gereicht, ohne daß irgendwelche Störungen auftraten. Damit ist erwiesen, daß dieses Suboxyd jedenfalls frei von ungebundenem Phosphor war, und daß die Giftwirkung des Phosphors wirklich nur dem Element und nicht seinen Sauerstoffverbindungen, auch nicht der niedersten, zukommt. 2. Triphenylarsinoxychlorid ist gegen chemische Agentien sehr resistent, das Arsen darin ist maskiert, so daß es durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt wird. Als Maßstab für das Verhalten von Arsenverbindungen im Organismus betrachtet Verf. dasjenige gegen *Penicillium brevicaulis*. Was durch diesen Pilz nicht unter Entwicklung des bekannten knoblauchartigen Geruches zersetzt wird, dürfte auch im Organismus nicht zersetzt werden. Während nun z. B. Atoxyl durch den Pilz zersetzt wird, ist dies bei dem oben genannten Präparate nicht der Fall, und in Übereinstimmung damit zeigten sich bei einem mittelgroßen Hunde selbst nach Dosen von 1,5 g keine auf Arsenvergiftung deutenden Erscheinungen; im Harn trat reichlich das unveränderte Präparat, keine Spur von fällbarem oder durch *Penicillium* nachweisbarem Arsen auf. Das Präparat ist also relativ ungiftig, aber nach den bisherigen Versuchen von Prof. Wolters an Hautkranken in der Fowlerschen Lösung entsprechenden Dosen auch therapeutisch wirkungslos. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 59.) *sp*

### Das Kaliumjodid in der Behandlung der allgemeinen Paralyse.

Von Albert Robin.

Verf. warnt vor der Behandlung, von der er niemals Erfolg, gelegentlich aber als ungünstige Folgewirkungen epileptische und apoplektische Anfälle sah. (Bull. gén. de Thérap. 1903. 145, 311.) *sp*

### Zur Kenntnis der Borsäurewirkung.

Von M. Cloetta.

Verf. will bei Darminjektionen von 1,5- bis 2-proz. Lösungen Erscheinungen von Schwindel und Kopfweh mit leichter Übelkeit bei 3 von 7 Patienten beobachtet haben. (Therapie Gegenw. 1903. 5, 137.) *sp*

### Über Ichthalbin.

Von Julian Marcuse.

Das Präparat wird als durchaus unschädliches inneres Antiseptikum und appetitanregendes Tonikum warm empfohlen. (Therapie Gegenw. 1903. 5, 142.) *sp*

### Bemerkungen über die Wirkung des Theocins.

Von Herm. Schlesinger.

Bezüglich der diuretischen Wirkung werden Minkowskis Angaben bestätigt. Bei Ödem kardialen Ursprunges ist das Mittel sehr zuverlässig, auch bei Flüssigkeitsansammlungen infolge Nierenaffektionen wirkt es günstig, weit weniger bei entzündlichen Affektionen des Brust- und Bauchfelles, sowie bei Lebercirrhose. Von unangenehmen Erscheinungen wurde nur öfters über Kopfschmerz, selten über Brechreiz geklagt. Unter Umständen kann das Mittel aber recht gefährlich werden. Es traten in zwei Fällen Konvulsionen vom Charakter der epileptischen ein, obwohl niemals mehr als 1 g in 1 Tag verabreicht wurde. Die Erregung läßt sich durch Zugabe von Brompräparaten vermindern, doch wurde hierdurch die Diurese ungünstig beeinflusst. Besser bewährte sich die gleichzeitige Darreichung von *Adonis vernalis*. (Therapie Gegenw. 1903. 5, 115.) *sp*

### Klinische Erfahrungen über *Rhizoma scopoliae carniolicae*.

Von Ladislaus v. Ketly.

Das Mittel wurde schon 1897 von Podack gegen *Paralysis agitans* empfohlen. Die Wirkung ist der des *Hyoscins* ähnlich, die Droge soll dabei aber viel weniger oder überhaupt nicht toxisch wirken. Dies konnte in 3 Fällen trotz monatelanger Anwendung bestätigt werden. (Therapie Gegenw. 1903. 5, 117.) *sp*

Das Protochlorophyll und Chlorophyll. Von N. Monteverde. (Bull. du Jard. Impér. Bot. de St. Pétersbourg 1902. 2, 179.)

Der anaerobe Stoffwechsel der höheren Pflanzen und seine Beziehung zur alkoholischen Gärung. Von Julius Stoklasa, Joh. Jelinek und Eugen Vittek. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 460.)

Gepaarte Glykuronsäuren als Bestandteile der Galle. Von E. C. van Leersum. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 522.)

Zur Unterscheidung zweier Arten Katalase. Von Oskar Loew. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [II] 10, 177.)

Untersuchungen über die antitetanischen Eigenschaften der Nervenzentren des immunisierten Tieres. Von K. Dmitrievsky. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1903. 17, 148.)

Beitrag zur Kenntnis der wirksamen Substanzen des Antistreptokokkenserums. Von J. Rodhain. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 451.)

Über die Anwesenheit geringer Mengen von Trypsin in den Handelspepsinen. Von Em. Bourquelot und H. Hérissé. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 7. Sér. 17, 164.)

Über die Ausscheidung des Chloroforms. Von A. Barraja. (Répert. Pharm. 1903. 3. Sér. 15, 103.)

Die modernen Theorien über die Natur und Wirkung von Toxinen. Von Torald Sollmann. (Amer. Journ. Pharm. 1903. 75, 101.)

Die mikroskopische Untersuchung des Harns, Technik der Darstellung haltbarer Präparate und eine Methode zur Registrierung. Von L. Napoleon Boston. (Amer. Journ. Pharm. 1903. 75, 111.)

Die Darstellung von Benzoylperoxyd und seine Verwendung als Darmantiseptikum bei Cholera und Dysenterie. Von Paul C. Freer. (Chem. News 1903. 87, 112.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Weitere Versuche mit dem Ozon

#### als Wassersterilisationsmittel im Wiesbadener Ozonwasserwerk.

Von Proskauer und Schüder.

Die früher in einer Versuchsanlage ausgeführten Untersuchungen konnten die Verf. in der von Siemens & Halske für die Stadt Wiesbaden in Schierstein a. Rh. erbauten Wasseranlage im großen fortsetzen. Das Wasser wird hier aus Flachbrunnen längs eines toten Rheinarmes entnommen, die namentlich bei Hochwassereintritt gegen verunreinigende Zuflüsse nicht genügend geschützt sind. Die stündliche Leistung des Werkes beträgt bei Vollbelastung 250 cbm. Das Füllmaterial der Sterilisationstürme entspricht dem von den Verf. zweckentsprechend gefundenen Verhältnissen. Die Keimzählung ergab, daß selbst ziemlich beträchtliche Keimzahlen (nach künstlicher Anreicherung) auf ganz minimale reduziert werden. Wichtiger als diese bisher meist zur Beurteilung der Wasserreinigung benutzte Methode ist die Feststellung, ob einzelne, wohlcharakterisierte Arten von Bakterien ganz verschwinden. Da pathogene Keime hier nach Lage der Dinge ausgeschlossen sein mußten, so wurden zwei *Coli*arten und drei *Indol*, sowie *Nitrit* bildende, daher die *Cholera*rot-Reaktion gebende *Wasservibrien* dem Rohwasser zugesetzt. Von dem mit Ozon behandelten Wasser wurden Proben von mindestens 20 l nach dem Anreicherungsverfahren untersucht. Niemals gelang der Nachweis der eingeführten Arten. Bezüglich des Ozonverbrauches konnten die früheren Angaben über dessen Zusammenhang mit der Oxydierbarkeit bestätigt werden. Die Kosten der Reinigung und Förderung betragen nach Angabe der Fabrik pro 1 cbm rund 2 Pf, direkte Energiekosten 0,4 Pf. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 293.) *sp*

#### Zum Nachweis der Typhusbakterien in Wasser.

Von Schüder.

Vallets Methode wurde modifiziert unter Vermeidung des Zentrifugierens, indem Verf. den mit Natriumhyposulfit und Bleinitrat erzeugten, die Bakterien enthaltenden Niederschlag in hohen Zylindern absetzen ließ und die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren entfernte. Infolgedessen ist die Menge des zu verwendenden Wassers unbeschränkt, und das Verfahren kann an jedem Orte ohne besondere Einrichtung ausgeführt werden. Von den benutzten Reagentien schädigt ein Überschuß von Bleinitrat die Bakterien; Hyposulfit ist unschädlich, aber ein größerer Überschuß desselben ist zu vermeiden, weil hierdurch der Niederschlag in Lösung geht, wovon man im weiteren Verlaufe des Verfahrens bekanntlich Gebrauch macht. Es zeigt sich ferner, daß man mit weit geringeren Mengen der Reagentien, als den von Vallet angegebenen, auskommen kann. Für je 1 l Wasser genügen je 10 ccm 10-proz. Bleinitratlösung und 7,75-proz. Natriumhyposulfitlösung. Bei weitem der größte Teil der im Wasser enthaltenen Keime wird von dem Niederschlag eingeschlossen, dieser löst sich vollkommen in 5,5 ccm 100-proz. Natriumhyposulfitlösung. Zur weiteren Untersuchung der so gewonnenen Lösung auf Typhuskeime wird das von v. Drigalski und Conradi angegebene Verfahren benutzt. Das Wachstum auf deren Nährboden wird durch die Natriumhyposulfitlösung in keiner Weise beeinflusst. Für andere Materialien als Wasser (Faeces, Harn, Milch) ist das Verfahren nicht so gut geeignet: Es entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, der sich im Hyposulfit nur zum geringen Teile löst. Immerhin wurden auch in Stuhl und Harn auf diesem Wege mehrfach Typhusbakterien in Fällen gefunden, wo das direkte Plattenverfahren versagte. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 317.) *sp*

**Wasseruntersuchung und Typhusbazillus.**

Von H. Bonhoff.

Im Anschluß an einen Fall, bei welchem aus einem infektiös-verdächtigen Brunnen bei Untersuchung des Bodenschlammes wenigstens ein typhusähnliches Bakterium isoliert werden konnte, während vorherige Untersuchung des Wassers ein völlig negatives Resultat ergeben hatte, betont Verf. die Notwendigkeit, die Untersuchung auf dieses Material auszudehnen. Von Wichtigkeit ist es ferner, daß die Untersuchung möglichst kurze Zeit nach Ausbruch der Infektion vorgenommen wird, da die Typhusbazillen gewöhnlich recht schnell aus dem Wasser verschwinden. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 461.) *sp*

**Ein Metallverschluß für Reagensgläser.**

Von Friedrich Glage.

Verf. benutzt eine leicht schmelzbare Legierung, „fusible metal“ (bei Krauth in Hamburg erhältlich), von der er durch Erwärmen mittels Bunsenbrenners einzelne Tropfen aus bestimmter Höhe auf eine Glasplatte fallen läßt. Hier verwandelt sich jeder Tropfen in eine etwa markstückgroße dünne Metallscheibe. Eine solche legt man auf die Öffnung des zu verschließenden Reagensglases, nachdem der Wattlepfropf bis unterhalb des Glasrandes hineingeschoben ist, und bringt dann den die Glaswand überragenden Rand der Metallscheibe vorübergehend zum Schmelzen. Dieser legt sich dabei allseitig an das Glas an und erstarrt schnell. Will man das Glas öffnen, so wird die Kappe kräftig gedreht, wobei sich der umgeschlagene Rand aufbiegt. Diese Metallkappen schützen die Kultur vor dem Eintrocknen weit länger als eine Gummikappe, aber nicht dauernd. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 479.) *sp*

**Der Deickesche****Pepsin-Trypsin-Agar, ein Nährboden für Diphtheriebazillen.**

Von Bruno Bosse.

Die schon von Deicke angegebene Tauglichkeit des genannten Nährbodens für die Kultur der Diphtheriebazillen wird bestätigt, doch ist bei der Bereitung eine mehr als sechsstündige Trypsinverdauung nicht ratsam. Eine auf Grund zahlreicher Versuche brauchbar gefundene Vorschrift zur Bereitung des Nährbodens wird genau angegeben. Derselbe ist dem Löfflerschen Serum gleichwertig und gestaltet bei diagnostischen Proben durch lebhafte Verzögerung des Wachstums von Begleitparasiten, durch seine Durchsichtigkeit und die typische Form der auf ihm gewachsenen Kolonien die Diagnose leichter und sicherer. Natürlich muß bei verdächtigen Stäbchen zur Entscheidung die Körnchenfärbung herangezogen werden. Zur Schnell diagnose leistet der neue Nährboden nicht mehr als der Löfflersche. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 471.) *sp*

Über die Entwicklung der Tsetseparasiten in Säugetieren. Von Erich Martini. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 341.)

Über die Bakterienmenge in menschlichen Faeces. Von Alexander Klein. (Ztschr. klin. Med. 1903. 48, 163.)

Über die Schwimm- und Schwebestoffe des Berliner Sielwassers. Von Monti. (Arch. Hyg. 1903. 46, 121.)

Zur Frage der Körnchen und Kerne der Bakterien. Von Martin Ficker. (Arch. Hyg. 1903. 46, 171.)

Über ein neues zur Gruppe des Influenzabazillus gehöriges hämoglobinophiles Bakterium (*Bacillus hämoglobinophilus canis*). Von E. Friedberger. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 401.)

Über einen beim Tier gefundenen influenzaähnlichen Bazillus. Von Alfred Wolff. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 407.)

Untersuchungen von Wasserläufen in China. Von Georg Mayer. (Centralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 412.)

**12. Technologie.****Brennen von Portlandzement im Drehrohrofen.**

Von Müller.

Verf. entnahm nach 6-monatlichem Betriebe dem Drehrohrofen, nachdem er 10 Std. still gestanden hatte, von Meter zu Meter 20 Proben, um die Einwirkung des Feuers auf die Rohmischung zu beobachten. Die Rohmischung bestand aus einer Mischung von Rüdersdorfer Kalkstein und Ton und war vor dem Einlauf in den Drehrohrofen mit 3—4 Proz. Wasser befeuchtet; die verwendete Staubkohle war oberschlesische Gasfettkohle mit einem Gasgehalte von 30 Proz. und einem Aschengehalte von 8 Proz.; auf dem 900-Maschensiebe hinterließ sie kaum einen Rückstand. Von den 20 Proben zeigte sich in den Proben 17—20 nur ein geringer Verlust an Kohlensäure, Probe 16 zeigte den Übergang zum Schwachbrand, die Proben 6—15 stellen gelben Leichtbrand dar, Probe 5 nimmt plötzlich die graue Farbe des Zementes an, und von hier bis zum Auslauf des Ofens finden sich gute Klinker. Das Material muß also 16 m durchlaufen, bevor es wirklicher Zement wird; der Übergang vom Leichtbrand zum Schwachbrand spielt sich innerhalb  $\frac{1}{2}$  m ab, hinter diesem Punkte geht die Temperatur ganz erheblich zurück. Die Intensität der Staubkohlenflamme scheint also nur bis hierher zu reichen. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 167.) *r*

**Festigkeit von Kalksandsteinen.**

Nach eingehenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß Kalksandsteine bei guter Fabrikation frostbeständig sind, und daß sie beim Lagern in feuchtem Sande oder Wasser an Festigkeit bis zu einem Alter von 6 Monaten zunehmen. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 160.) *r*

**Zur mikroskopischen Struktur von Kalksandsteinen.**

Von F. Rinne.

Verf. konnte abgeschlagene Splitter von Kalksandsteinen zu einem so dünnen Scheibchen präparieren, daß es durchscheinend und besonders bei Benetzung mit einer Flüssigkeit oder nach Bedeckung durch ein mit Kanadabalsam aufzukittendes Deckgläschen derartig durchsichtig wird, daß man es im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskope untersuchen konnte. Hierbei erhielt Verf. einige sehr interessante Bilder von der Verteilung der einzelnen Bestandteile: Sand bzw. Quarzreste, Calciumhydrosilicat, Calciumcarbonat und Calciumhydrat in den Kalksandsteinen, aus denen hervorgeht, daß sie keine gleichmäßige ist. Besonders interessant war die Wahrnehmung, daß die Carbonatbildung an den Wänden der Poren besonders auffällig zu Tage tritt, was wohl dadurch zu erklären ist, daß sich die Poren, soweit sie mit der Oberfläche der Steine in Verbindung stehen, nach dem Herausnehmen der Fabrikate aus den Härtekeßeln beim Trocknen mit Luft füllen. Auch einen nach dem Härten, bei hoher Temperatur wie die Chamottesteine, gebrannten Stein untersuchte Verf. und fand, daß das Calciumcarbonat dabei verschwunden war, indem es in CaO und CO<sub>2</sub> zerlegt war und das CaO an der Silicatbildung teilgenommen hatte. Beim Schmelzen hat das Bindemittel eine beträchtliche Schrumpfung erfahren und sich den Quarzkörnern angeschmiegt; der Porenraum ist augenscheinlich vergrößert, was aber bei der veränderten Art des Bindemittels einen Verlust an Festigkeit nicht mit sich bringt. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 192.) *r*

**Beseitigung von Glasurrisen auf Steingut.**

Von G. C. Müller.

Die Beseitigung der Glasurrisse gelingt meist leichter durch Abänderung der Zusammensetzung der Masse als durch Abänderung der Glasur; am häufigsten kommt es vor, daß die Masse zu fett ist und der Übelstand sich durch Einführung weniger fetter Tone beseitigen läßt. Als Beispiel führt Verf. an, daß es durch Abänderung des Ver-

5 Gew.-T. Hettenleidelheimer Ton	} in	30 Gew.-T. Vallendarer Ton
34 „ Vallendarer Ton		10 „ Kaolin
30 „ Kaolin		30 „ China Clay
20 „ Quarz		16 „ Quarz
11 „ Feldspat		14 „ Feldspat

gelang, den Fehler zu beseitigen; es wurde also der sehr fette Hettenleidelheimer Ton fortgelassen und der Gehalt an mageren Kaolinen (Kaolin + China Clay) erhöht. Bei der gleichen Glasur und dem gleichen Hitzegrade konnte auf diese Weise haarrisselfreies Geschirr erzeugt werden. (Sprechsaal 1903. 36, 267.) *r*

**Ausblühende Glasuren.**

Von L. Thiriot.

Das Ausblühen der Glasuren, namentlich der leichtflüssigen Töpfer- und Steingutglasuren, ist nach dem Verf. nicht allein auf einen gewissen Salzgehalt des Scherbens zurückzuführen, sondern kann in der Glasur selbst liegen. Namentlich dann neigen die Glasuren dazu, wenn man ihnen zu große Mengen von Soda, Potasche usw. einverleibt, so daß ein Teil der zur Glasurzusammensetzung verwendeten löslichen Salze weder beim Fritten, noch beim Aufschmelzen der Glasur auf den Scherben mit der Kieselsäure und Borsäure verbunden wird. Da die Glasuren beim Aufbrennen nicht dünnflüssig genug werden, so bleiben derartige Glasuren, wie man unter der Lupe erkennen kann, stets porig, und aus diesen Poren blühen später die wasserlöslichen Salze aus, sobald der poröse Scherben Wasser aufgenommen hat und das Wasser zum Verdunsten gebracht wird. (Sprechsaal 1903. 36, 314.) *r*

**Der Einfluß von Tellur auf Messing.**

Von Erwin S. Sperry.

Man hatte schon gefunden, daß ein kleiner Gehalt von Tellur Kupfer rotbrüchig macht. Verf. untersucht den Einfluß auf Messing. Es ergibt sich, daß Tellur im Messing, soweit es die Walzbarkeit betrifft, wenn es nicht in größeren Mengen wie im Kupfer auftritt, nicht als schädliche Verunreinigung angesehen werden kann. In großen Mengen scheint es Kaltbruch zu veranlassen. Die Versuche wurden im Graphittiegel vorgenommen. Mit Tellur legiertes Kupfer zeigt einen charakteristischen braunroten Bruch. Eine Messinglegierung mit 1 Proz. Tellur war in der Wärme ganz weich, Tellur besitzt also keine härtenden Eigenschaften. Die Probe zersprang beim Walzen und bekam Risse beim Biegen. Verf. nimmt als Ursache Aussaigerungen im Metall an. Auch eine  $\frac{1}{2}$ -proz. Legierung ließ sich nicht walzen; besser verhielt sich eine Legierung mit  $\frac{1}{4}$  Proz., auch bei  $\frac{1}{10}$  Proz. Tellurzusatz verschwanden die Risse beim Walzen nicht, erst ein Messing mit nur 0,05 Proz. verhielt sich wie gewöhnliches Messing. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1903.) *u*

**Billige gefahrlose Zündhölzchen.**

Von F. Garber.

Die Vorschrift zur Bereitung der Masse für die Köpfechen der Zündhölzchen lautet:  $3\frac{1}{2}$  Pfd. Tischlerleim werden 10 Std. in kaltem Wasser geweicht und darauf in Wasserbade gelöst. In einem anderen Gefäße werden  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Roggenmehl mit  $6\frac{1}{2}$  Pfd. Wasser und 10 Lot Salmiakgeist zu einer dicken Masse gekocht und alsdann mit der Leimlösung gleichmäßig verrührt. Nun werden hinzugefügt: 20 Pfd. Kaliumchlorat, 3 Pfd. Glaspulver,  $1\frac{3}{4}$  Pfd. Kieselguhr,  $\frac{3}{4}$  Pfd. Bleimennige, 5 Pfd. Caput mortuum, 2 Pfd. Natriumbichromat,  $2\frac{3}{4}$  Pfd. Mangansuperoxyd und  $2\frac{1}{4}$  Pfd. Schwefel. Die Mischung muß zweimal durch eine Farbenmühle gelassen werden, bis sie vollständig gleichmäßig und fein ist. Die Masse hält sich, ohne zu verderben, einige Tage. Die Zündmasse hat nachstehende Zusammensetzung: 3 Pfd. bestes Dextrin werden 12 Std. mit 9 Pfd. Wasser übergossen und darauf in Wasserbade gelöst. In einem anderen Gefäße wird aus 1 Pfd. bester Stärke ein fester Kleister bereitet. Beiden vereinten Mischungen werden  $6\frac{1}{4}$  Pfd. amorpher roter Phosphor,  $6\frac{1}{4}$  Pfd. Antimon (wohl Schwefelantimon),  $2\frac{1}{4}$  Pfd. Umbra und  $1\frac{1}{4}$  Pfd. Kreide zugesetzt; das Gemisch geht dann durch eine Farbenmühle. (Technolog 1902. 5, IX, 5.)

**Über den Einfluß****der Gegenwart verschiedener Eiweißkörper auf Fette.**

Von F. Pastrovich und F. Ulzer.

Die Verf. haben den mehr oder weniger fördernden Einfluß der Gegenwart verschiedener, reiner Eiweißkörper auf die Fettspaltung untersucht. Ihre Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß das Fett (Oleomargarin) bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen, die verschiedenen Eiweißkörper (Globulin, Serumalbumin, Albumose, Alkalialbumin, Acidalbumin, Casein) und bei den mit Wassergegenwart durchgeführten Versuchen auch das Wasser in bestimmten Prozentsätzen zugesetzt und bis zum Erstarren durchgerührt wurde, so daß die Mischungen möglichst homogen waren. Jede Probe wurde sowohl im Dunkeln, als auch im zerstreuten Tageslichte ausgeführt. Die Resultate der Fettsäureabspaltung sind in einer Tabelle zusammengestellt. Auffallend ist hierbei in erster Linie die Wirkung der Gegenwart des Caseins auf das mit 1 Proz. Wasser versetzte Fett, welches einen immerhin recht merklichen befördernden Einfluß auf die Fettspaltung ausübt (Säurezahl: zu Beginn 0,888, nach 14 Wochen im Dunkeln 10,270, im zerstreuten Lichte 8,448). Außerdem scheint Serumalbumin bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine spaltungs befördernde Wirkung auszuüben. Weiter ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß ohne die Gegenwart von Wasser eine augenfällige Spaltung nicht eintrat. Dunkelheit und Belichtung scheinen keinen wesentlichen Unterschied in der Spaltung herbeizuführen. Die Reichert-Meißelschen Zahlen waren bei den belichteten Proben stets merklich höher als bei den im Dunkeln aufbewahrten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 209.)

**Fragen aus der Kerosintechnik in Grosny.**

Von K. W. Charitschkow.

Die Reinheit des Kerosins wird nicht nur nach dem Reinheitsgrade durch die Behandlung mit Säure und Ätznatron, sondern auch nach seiner Farbe beurteilt. Diese wird in dem Apparat von Stammer bestimmt und soll nach Forderung der Regierung 2,5 betragen. Im Handel hat das Kerosin gewöhnlich 2,25 und  $2\frac{3}{8}$ . Es ist bekannt, daß die Reinigung des Kerosins in Grosny schwieriger ist als in Baku. Obwohl in gleicher Weise destilliert wird, verbraucht das Grosnysche Kerosin 1,5—2,5 Proz. 65,5 Bé. Schwefelsäure und 0,6—1,0 Proz. Ätznatron, während man in Baku nur 0,75 bzw. 0,25—0,33 verbraucht. Der größere Verbrauch an Reinigungsmitteln verteuert das Grosnysche Kerosin und gibt trotzdem ein weniger beständiges Produkt. Obgleich der Verbrauch an Ätznatron bereits sehr ökonomisch ist, bestrebt man sich, dasselbe durch den billigeren Ätzkalk zu ersetzen, was aber gewisse Schwierigkeiten hat. Kalk wirkt auf die Säure des Destillates weniger energisch, aber andauernd ein, daher bleibt das Kerosin leicht sauer und enthält viel Kalkseife in Lösung. Die Kalkreinigung ist von einer Spezialkommission der Bakuer Technischen Gesellschaft als ungeeignet verworfen worden, doch wurde darauf hingewiesen, daß die Kalkreinigung vor der Reinigung mit Schwefelsäure geschehen kann, da der Kalk Säuren bindet, die Ätznatron nicht entfernt (Säuren A). Das Rohdestillat enthält nämlich Naphthensäuren, welche in der Naphtha vorhanden sind und sich zum Teil auch beim Destillieren bilden. Die Reinigung mit Schwefelsäure verändert sie nicht, sondern es bildet sich dabei noch eine bedeutende Menge Säure B, darunter Sulfosäuren, schweflige Säure usw. Das Waschen mit Wasser verändert sie, so daß die Säure B im Verhältnis von 1:30 zur Säure A steht. Sind die Säuren B vor der Behandlung mit Ätznatron entfernt, so ist der Verbrauch derselben natürlich geringer. In der Praxis soll sich die Arbeitsweise mit Kalk bewährt und gute Resultate gegeben haben. Bearbeitet wurde die Frage der Kalkreinigung von Stepanow und Baisdrenko. Des Verf. eigene Versuche der Kalkreinigung Grosnyscher Naphthadestillate ergaben Produkte bester Qualität und fester Farbe.

Die Anwendung von Kalkwasser gibt nicht so gute Resultate wie Kalkmilch. Bei allen Versuchen ergab sich, daß das Kerosin keine Spuren von Säure enthielt, was bei gewöhnlicher Reinigung sehr schwer zu erreichen ist. Ferner wurde gefunden, daß bei der Kalkreinigung 4 mal weniger Ätznatron verbraucht wurde als bei der gewöhnlichen, und daß die Produkte, was die Farbe betrifft, besser waren; auch war die Beständigkeit derselben höher, d. h. die anfängliche Güte veränderte sich schwerer bei der Aufbewahrung. Die praktische Anwendung der Kalkreinigung im Großbetriebe wird erschwert durch die Bildung eines klebrigen, Gefäße und Ventile versetzenden Schlammes. Vermieden werden soll ein großer Überschuß an Kalk, am besten wenn 3—5 T. gebrannter Kalk auf 100 T. Wasser genommen werden. Der Ätzkalk soll nach Möglichkeit fein sein, was sich gut erreichen läßt, wenn er in halbgelöschtem Zustande gemahlen wird. Die Kalkmilch soll während des Rührens des Destillates zugelassen werden und das Rühren erst bei vollständiger Neutralität eingestellt werden. Auf diese Weise wird ein dünner Brei erhalten, der sich leicht absetzt. Die letzten Spuren der Kalkseife lassen sich durch Waschen mit Wasser vollständig entfernen. Andere erwachsende technische Schwierigkeiten lassen sich unschwer beseitigen. Das Rohdestillat aus dem Kühler hat eine Temperatur von 70—80° und ist sehr feucht, es wird zwecks Trocknung mit Luft geblasen, was 8—10 Std. dauert. Diese Operation kann mit der Kalkreinigung vereinigt werden, indem man 5-proz. Kalkmilch zum heißen Destillat gibt und 3 Std. rührt. Darauf wird der Niederschlag abgelassen, mit Wasser gewaschen, 8 Std. Luft durchgeblasen und getrocknet. Welchen Einfluß eine zweimalige Destillation auf das Kerosin hat, zeigen nachstehende Zahlen:

Destillat	Spez. Gew.	Farbe	Gereinigt mit Schwefelsäure	Ätznatron	Farbe
I.	0,7819	2,75	0,75 Proz.	0,75 Proz.	1,75
II.	0,7933	2,5	0,5	0,5	1,5

Weiter bespricht Verf. den Schwefelgehalt der Grosnyschen Destillate. Im großen hergestellte Destillate enthielten 0,067—0,0868 Proz. Schwefel. Nach Reinigung des Destillates mit Schwefelsäure, Ätznatron und Bleioxyd wurden 0,03796 Proz. Schwefel gefunden; wurde das Destillat aber in Gefäßen behandelt, in denen sich Kupferschnitzel befanden, so erhielt man einen Gehalt von 0,02 Proz. Schwefel. So viel ist auch in allen anderen Kerosinsorten anzutreffen und als unschädlich zu bezeichnen. Daher schlägt Verf. für die Praxis vor, in die Destillationsgefäße Kupferabfälle zu tun und alle Siebe der Dephlegmatoren aus Kupfer zu verwenden. Diese können 3 Monate liegen bleiben und werden bei den Remonten ausgewechselt. — Zum Schluß wird die Verwertung der alkalischen Reinigungsabfälle besprochen. Die Verwendung derselben ist sehr wohl möglich 1. als Zusatz zur Seife, die dadurch an Qualität nicht einbüßen soll. Der lästige Naphthageruch kann durch anhaltende Behandlung mit Dampf beseitigt werden. 2. Die Naphthasäuren können als Kupfersalze als Antiseptika für Eisenbahnschwellen dienen, worüber Verf. in einer besonderen Abhandlung Mitteilung gemacht hat. 3. Mangan- und Bleiverbindungen der Naphthasäuren können als Sikkative für Firnis dienen. 4. Zur Herstellung von Alizarinöl nach dem Vorschlage von Lidow. 5. Zum Waschen von Wolle und zu anderen technischen Operationen, wo keine teuren Seifen aus tierischen oder pflanzlichen Fetten erforderlich sind. (Westnik shirow. weschtsch. 1902. 3, 303.)

**Vergasung des Kohlenstoffs beim Heißblasen im Generator.**

Von W. Wielandt.

Die durch zahlreiche Laboratoriumsversuche belegte Arbeit führt zu dem Schluß, daß beim Heißblasen des Generators in den untersten Brennstoffschichten eine exothermische Reaktion vor sich geht ( $C + O = CO_2 + 96 \text{ Kal.}$ ); hinter derjenigen Schicht aber, in welcher das letzte Prozent  $CO_2$  gebildet wird, tritt endothermische Reaktion ein ( $CO_2 + C = 2CO - 39 \text{ Kal.}$ ). Die Temperatur steigt demgemäß im Generator von unten nach oben, bis zur Zone des höchsten  $CO_2$ -Gehaltes, um von da wieder abzunehmen. Der Dellwik-Generator<sup>18)</sup> hat daher seine Höchsttemperatur oben, der Strache-Generator dagegen unten. Beim Anblasen des kalten Generators liegt zunächst (auch bei den älteren Systemen) das Reaktionsmaximum ziemlich weit oben; es rückt beim Wärmerwerden dem Luftstrom entgegen. Dieser Rückwärtsbewegung wird beim Dellwik-Prozeß entgegengerichtet durch fortschreitende Steigerung der Windgeschwindigkeit. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 201.)

**Gasdruckregler.**

Von E. Volk.

Leitungsregulatoren können unter Umständen eher schädlich als nützlich wirken; man sollte sie nur anwenden, wenn der Druck sich etwa über 36 mm erhebt. — Einzelflammenregler können bei Gasglühlicht von Wert sein, sofern der Minimaldruck der Leitung den vom Brenner geforderten Druck um mindestens 20 Proz. übertrifft. Dann kann man Druckverschiedenheiten von 25—40 mm vollkommen ausgleichen, und den vom Glühlichtbrenner geforderten Gasverbrauch von 110 l gleichmäßig erhalten. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 206.)

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 70; 1901. 25, 195.

**Über Titansalze.<sup>19)</sup>**

Von Carl Dreher.

Titansalze, die das Titan als Titansäure  $Ti(OH)_4$  enthalten, vermögen schon in der Kälte und lauwarm mit Beizenfarbstoffen (Holz- und Alizarinfarbstoffen) Farblacke zu bilden, also viel leichter als die bislang bekannten Beizen. Während die stark sauer reagierenden Titansulfate, -oxalate und -fluoride beim Färben auf Leder zwar Farblacke, aber durch Säurewirkung brüchiges Leder und schlechte Farbstoffausnutzung geben, erwies sich die seither noch unbekanntenen Titanlactate bei vollständig neutraler Reaktion als ausgezeichnete Beizen für Lederfärberei, welche mit den Holz- und Alizarinfarben alle gangbaren Nuancen von gelb bis schwarz in vollkommener Echtheit liefern. (Ledermarkt, Collegium 1903, 290.)

*Dreher gebührt die Priorität, Titansalze für Lederfärberei angewendet zu haben. Von Stiasny<sup>20)</sup> wurde dieses Verdienst irrtümlich Lamb zugeschrieben. π*

**Zusammensetzung der belgischen Leder.****Einfluß der Natur des Gerbereiwassers auf diese Zusammensetzung.**

Von Ed. Nihoul.

Das Studium der Zusammensetzung der belgischen Leder wurde zur Beantwortung der Frage unternommen, welchen Einfluß das zur Gerbung verwendete Wasser auf das Fabrikationsprodukt ausübt. Die sehr eingehenden Analysen von 15 Ledern zeigten, daß zwar im allgemeinen bei der Fabrikation von Sohlleder die weichen Wässer ein besseres Resultat geben als die harten, daß sich im übrigen aber wegen der vielen in Betracht kommenden Faktoren bestimmte Schlüsse aus der Zusammensetzung des zur Gerbung verwendeten Wassers auf die Beschaffenheit des Leders nicht ziehen lassen. (Ledermarkt, Collegium 1902, 298.) π

**Der Witkowitz-Heizkörper.**

Von van Niessen.

Verf. bemerkt gegenüber Greiner, daß bereits 30 Vakuen ganz oder teilweise mit solchen Heizkörpern ausgerüstet sind und sich im Betriebe bestens bewährten. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 471.)

*Greiner hält den Heizkörper zu diesem Zwecke trotzdem für ungeeignet. λ*

**Über Gegenstromkondensatoren.**

Von Walkhoff.

Wo diese unregelmäßig arbeiten, ist nach dem Verf. die unrichtige Abführung von Luft und Gasen die Ursache; können diese nicht überall frei entweichen, so geraten sie (besonders wenn das Wasser nicht fein verteilt wird und in reichlichem Querschnitte fließt) mit dem Fallwasser zusammen in das Fallrohr, und wenn dieses nicht viel über 10 m hoch ist, in das Brüdenrohr und in die Apparate. (D. Zuckerind. 1903. 28, 474.) λ

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

Von Greiner.

Ehrenstein gegenüber bemerkt Verf., daß dessen Anlage gewiß korrekt, aber viel zu teuer ist, und daß gerade die Billigkeit des Gegenstromkondensators dessen Verbreitung sehr gefördert hat. Die Ursachen, die Ehrenstein für das Überreißen angegeben hat, treffen für den von Lippmann beschriebenen Fall nicht zu. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 551.)

*Was Greiner selbst über diesen Fall berichtet, ist auch teilweise irrtümlich. λ*

**Verarbeitung aufgetauter Frostrüben.**

Von Brauer.

Die Verarbeitung solcher zersetzter Rüben auf Zucker gelang nicht, wohl aber die auf Zuckertrockenschnitte, und es wurde so ein gutes, gesundes, dem Vieh bekömmliches Futter gewonnen. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 470.) λ

**Schlamm-Auslaugung in der Kroogschen Filterpresse.**

Von Heinze.

Die Versuche ergaben, daß die Auslaugung in der Praxis bei anscheinend völlig normalen Betrieben, unter günstigen Umständen, eine sehr ungleichartige war, indem auf 100 T. trockenen Schlamm zwischen 0,37 und 3,51 T. Zucker (in den mittleren Rahmen die höchsten Gehalte) gefunden wurden. Probenahmen, besonders zwecks Verlustberechnung, müssen also sehr sorgfältig geschehen! (D. Zuckerind. 1903. 28, 417.) λ

**Schlamm-Auslaugung bei Filterpressen.**

Von H. A.

Die von Heinze beobachteten Erscheinungen sind auf die allmähliche Verstopfung oder Verengung der Sieböffnungen zurückzuführen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 474.) λ

**Krystallisation des Zuckers.**

Von Stolle.

Verf. gibt an, daß Lösungen von Glykose und Rohrzucker im Lichte rascher und stärker krystallisieren, und zwar soll blaues Licht intensiver wirken als rotgelbes, und dieses intensiver als rotes. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 330.) λ

<sup>19)</sup> Vergl. auch Chem.-Ztg. 1902. 26, 910.

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 319.

**Trennung der Zentrifugenabläufe.**

Von Abraham.

Verf. hat zu diesem Zwecke eine Art selbsttätig funktionierendes Schaukelgefäß konstruiert, das sich praktisch schon gut bewährt hat. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 498.) λ

**Phenolphthalein-Alkalität der Rohrzucker.**

Von Köhler.

Verf. weist die Einwände Kruses als unzutreffend zurück, wiederholt, daß Rohrzucker von selbst 0,01 dieser Alkalität beim längeren Lagern allmählich phenolphthaleinsauer werden können, ohne eine Spur Invertzucker zu zeigen, und hält Streitigkeiten für unnütz, bevor die von Herzfeld geleiteten systematischen Lagerungsversuche abgeschlossen sind. (D. Zuckerind. 1903. 28, 283.) λ

**Sperbers Schnitzeltrocknung mit Dampf.**

Von Köhler.

Seine Erfahrungen faßt Köhler dahin zusammen, daß eine Sperbersche Anlage zurzeit noch etwas teurer ist als eine nach Büttner-Meyer, daß diese Ausgabe aber vollständig durch die tadellose Beschaffenheit und durch den hohen Futterwert der Trockenschnitte ausgeglichen wird; der Betrieb als solcher ist nicht oder kaum teurer. (D. Zuckerind. 1903. 28, 280.) λ

Zuckerindustrie in Queensland. Von Critchell. (Int. Sug. Journ. 1903. 5, 116.)

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Die direkte Verwertung der Gichtgase zur Energie-Erzeugung.**

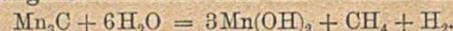
Von Thimm.

Die moderne Eisenindustrie braucht den größten Teil der Kohlenenergie für sich, was ungefähr 50 Mill. t ausmacht. Andererseits betragen die Brennstoffkosten 15—45 Proz. der Erzeugungskosten des Eisens. Man nutzte deshalb die abziehenden Gase zur Wärmung des Windes und den Überschuß zur Heizung von Dampfkesseln aus. Seit etwa 8 Jahren beginnt man zur besseren Ausnutzung der Heizkraft der Gase diese direkt in Gasmotoren zu verbrennen. Der Gichtgasmotor ist der mit Gichtgas geheizten Dampfkesselanlage schon deshalb überlegen, weil ersterer ein Temperaturgefälle von 700°, letztere nur höchstens 260° ausnutzen kann. Die Hauptbedenken gegen den Gichtgasmotor sah man in dem geringen Heizwerte, der ein Hindernis für die sichere Zündung und richtige Verbrennung bilden sollte. Durch Verdichtung des Gemisches hat man diesen Übelstand behoben. Sogar Gase mit Heizwerten von 629 Kal. haben sich zum Betriebe benutzen lassen (Mansfeld). Schwankungen in Zusammensetzung und Pressung der Gase sind, wie durch Versuche bewiesen wurde, ohne großen Einfluß. Die Schwierigkeiten der Inangsetzung großer Motoren sind ebenfalls überwunden. Das gewichtigste Bedenken war der von den Gasen mitgerissene Staub. Durch Wascher und Reinigungsvorrichtungen an den Motoren sind jetzt Betriebsstörungen durch Verschmutzung infolge des Staubes fast ausgeschlossen. Verf. behandelt die einzelnen Typen der Motoren, die Kuppelung mit Gebläsen und die Versuchsergebnisse einiger Anlagen. Der Wirkungsgrad des Hochofengasmotors ergibt sich zu 19,5 Proz., d. h. für Pferd und Stunde sind 3298 Kal. nötig. Der niedrigste bisher beobachtete Aufwand an Kalorien in den besten Gichtgasmotoren ist 2327 Kal., der der besten Dampfmaschine (dreifache Expansion, 11,4 at, 99° Überhitzung) ist 3340 Kal. für die Pferdekraftstunde. Wäre diese Maschine mit Kessel mit Hochofengasheizung betrieben worden, so wären bei 75 Proz. Wirkungsgrad 4452 Kal. gebraucht worden, der Motor kommt also mit ungefähr der Hälfte der Gase aus, woraus seine wirtschaftliche Überlegenheit folgt. (Glückauf 1903. 39, 130.) u

**Zur Kenntnis des technischen Ferromangans.**

Von Th. Naske und A. Westermann.

In Eisenmanganlegierungen bildet Mangan und Kohlenstoff ähnliche Verbindungen (Carbide) wie das Eisen. Die Ermittlung der Kohlenstoffformen in Ferromangan bietet große Schwierigkeiten, bedingt durch die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Eisen- und Mangancarbid gegen Lösungsmittel. Es kommt Mangancarbid  $Mn_3C$ , ebenso wie Eisencarbid  $Fe_3C$  vor, man nimmt auch ein Eisenmangancarbid  $(FeMn)_3C$  im Ferromangan an. Mangancarbid setzt sich mit Wasser um, wie folgt:



Eisencarbid wird von Wasser nur äußerst wenig angegriffen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß hochprozentiges Ferromangan an feuchter Luft leicht oxydiert und unter Entwicklung eines farblosen brennbaren Gases zerfällt. Die Verf. geben ihre Untersuchungsmethode an, ebenso die Resultate in bezug auf Zusammensetzung und Menge des entwickelten Gases, Verteilung des Kohlenstoffes usw. Sie kommen zu dem Schlusse, daß das bei der Behandlung von Ferromangan mit Wasser entstehende Gasgemenge das Umsetzungsprodukt aus 3 Reaktionen sei. Einmal scheint es erwiesen, daß sich metallisches Mangan im Ferro-

mangan mit Wasser umsetzt:  $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$ . Weiter findet eine Umsetzung nach der zuerst genannten Gleichung statt, und drittens stammt der Stickstoff im Gase aus einer im Ferromangan gelösten Stickstoffverbindung:  $Mn_xN_y + zH_2O = Mn_x(OH)_z + N_y + H_z$ . Das entstehende Gasgemisch besteht aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Stickstoff, die Zersetzungsprodukte von Mangancarbiden und -nitriden vorstellen. Der Stickstoff im Ferromangan ist an Mangan gebunden. Bei der Zersetzung mit Säuren resultiert das gleiche Gasgemenge, nur herrscht bei der Säurezerersetzung der Wasserstoff vor. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 243.)

#### Ein neues Vorfrischverfahren in seiner

#### Anwendung auf den Bertrand-Thiel- und Thomas-Prozeß.

Von O. Thiel.

Das neue Verfahren stellt in einem einzigen Herdofen unbegrenzte Mengen vorgefrischtes Material her, welches im Martinofen oder Konverter in der gewöhnlichen Weise fertig gemacht wird. Diese außerordentliche Leistung wird erreicht durch Zuhilfenahme des kontinuierlichen Betriebes, durch Verwendung von Erz und Kalk in erhitztem Zustande und durch Benutzung einer neuen Abstichvorrichtung. Der kontinuierliche Betrieb bei Herdöfen scheiterte bis jetzt daran, daß man nicht wagte, an der Rückwand des Ofens mehrere Abstichöffnungen übereinander anzubringen; bei Kippöfen läßt sich zwar der Betrieb kontinuierlich ausführen, dadurch aber, daß die Feuerung jedesmal abgestellt werden muß, entsteht ein bedeutender Betriebsverlust. Die neue Absticheinrichtung des Verf. besteht darin, daß Öffnungen in der Rückwand hergestellt werden, und daß vor diesen ein gemauerter Block, der etwas höher als das Bad ist, aufgeführt wird, in welchem die Schlacken- und Eisenabstiche zu liegen kommen. Die einzelnen Stichelöcher werden durch ausgemauerte Türen und Fenster verschlossen. Bei einem Ofen von 120 t Fassungsraum hat Verf. außer der gewöhnlichen Abstichöffnung noch 4 Stiche vorn und 2 in der Rückwand angebracht. Zu jedem Metallstich gehört ein Schlackenstich. Der Betrieb erfolgt in der Weise, daß aus einem solchen Herdofen immer nur die Hälfte des Ofeninhaltes abgestochen wird. Zu der anderen im Ofen verbleibenden Hälfte wird die gleiche Menge flüssigen Roheisens gegossen, vorgefrischt und abgestochen. Man erzielt so eine erhöhte Anfangstemperatur und kann, wenn man Erz und Kalkzuschlag in erhitztem Zustande einsetzt, das Vorfrischen in 1—1½ Std. beenden, während es beim Bertrand-Thiel-Prozeß 2—2½ Std. dauert. Das Vorwärmen des Zuschlages könnte mit Hochofengas geschehen. Das vorgefrischte Metall wird im Konverter oder Martinofen auf Flußeisen verarbeitet. Man kann auch das vorgefrischte Metall in einem einzigen Herdofen fertig machen. Verf. erläutert die Art der Arbeit in diesem Falle. Zur Durchführung des Prozesses eignet sich jedes Erz, Minette usw. Den wirtschaftlichen Vorteil gegenüber dem Thomas-Prozesse berechnet Verf. zu rund 5 M. Besonders zweckmäßig würde das Verfahren für Industriebezirke sein, denen es an phosphorhaltigen Erzen fehlt, um gutes Thomasroheisen herzustellen. Man entfernt dann im sauer zugestellten Herdofen Silicium, Kohlenstoff und die Hälfte des Mangans und entfernt im Konverter mit einer um 60 Proz. reduzierten Blasezeit den Phosphor. Man könnte so noch Roheisen mit 0,8—1 Proz. Phosphor verwenden. Man würde gegenüber dem gewöhnlichen Thomas-Prozesse ein Ausbringen von 98 Proz. erreichen und einen Gewinn von 3,5 M an der Tonne Stahl erzielen. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 306.)

#### Über das Wesen der Schnelldrehstähle.

Von Fridolin Reiser.

Die Entwicklung der Schnelldrehstähle beginnt mit dem Mushetstahl. Gewöhnliche Kohlenstoffstähle verlieren, wenn sie durch Friktionswärme zu hoch erhitzt werden, ihre Schneide. Der Mushetstahl war ein sog. Selbsthärter, d. h. er braucht nicht durch Ablöschen gehärtet zu werden, sondern nahm von selbst durch einfaches Erkaltenlassen an der Luft die für Drehstahl erforderliche Härte an. Er enthielt 2,1 Proz. C, 2,5 Proz. Mn, 1,3 Proz. Si, 5 Proz. W, 0,5 Proz. Cr. Die selbsthärtende Eigenschaft ruft hier der Mangangehalt hervor. Später stellte man auch Stahl für wesentlich höhere Schnittgeschwindigkeiten her durch hohen Wolframgehalt und gesteigerten Chromzusatz unter Weglassung des Mangans und andererseits dadurch, daß man diesen Stahl stark überhitzte. Bei dem Kohlenstoffstahl ist es der Kohlenstoff, welcher den Stahl hart und schneidfähig macht; in den neuen Stahlsorten bildet offenbar Chrom ein Carbide<sup>21)</sup>, welches auch auf der Bruchfläche in der Form glänzender Pünktchen erkannt werden kann. Der hohe Schmelzpunkt dieser Legierungen wirkt offenbar auch sehr günstig. Beim Mushet- und Boreas-Stahl setzt der Mangangehalt die Schmelztemperatur jedenfalls herunter. Der Taylor-Whitestahl enthält 4 Proz. Chrom und 12 Proz. Wolfram, er verlangt eine ziemlich komplizierte Behandlung. Der neue „Böhler-Rapidselbsthärter“ leistet für weiches Material das Gleiche und läßt sich auch für harten Stahl gut benutzen. Er enthält bereits 28 Proz. legierte Bestandteile. Er braucht nur bis hellgelb erhitzt zu werden und dann an der Luft oder im Windstrome abzukühlen. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 130.)

<sup>21)</sup> Vergl. auch Chem.-Ztg. 1903. 27, 165.

#### Die Nickelerzvorkommen bei Frankenstein in Schlesien und der auf ihnen beruhende Bergbau und Hüttenbetrieb.

Von Illner.

Durch Schürfarbeiten 1888 und 1889 in der Gegend von Kosewitz, Zülzendorf und Gläsendorf bei Frankenstein wurde die große Verbreitung nickelhaltigen Pimeliths und anderer nickelhaltiger Verbindungen nachgewiesen. In einem von vielen Spalten durchzogenen Serpentin findet sich ein schokoladenbraunes bis rot gefärbtes, stark quarzhaltiges Gestein, rotes Gebirge genannt, welches 0,5—1 Proz., auch bis 3 Proz. Nickel enthält; in diesem treten die abbauwürdigen Nickelerze auf. Die vorherrschenden Nickelerze sind Schuchardit mit 4—18 Proz. Nickel und Pimelith mit 5—7 Proz. Nickel, daneben tritt noch etwas Garnierit auf mit 15—18 Proz. Nickel; Gangmineralien sind Opal und Chalcidon. Das Streichen der nickelführenden Gangspalten ist regellos. In Betrieb sind bis jetzt die Gruben Martha und Benno bei Gläsendorf und Kosewitz. Der Hüttenbetrieb begann Januar 1901. Im Oktober 1901 wurde ein zweiter Schachtofen aufgestellt. Im Jahre 1901 wurden 114 t Nickel, im 1. Halbjahre 1902 107,7 t Nickel erschmolzen. Vorläufig beträgt das Ausbringen aus dem Erze nur 1,9 Proz. Nickel. Die zur Verhüttung kommenden Nickelerze bestehen aus 60—65,4 Proz. Kieselsäure, 8,5 bis 12 Proz. Magnesia, 6—8 Proz. Eisen und Tonerde, 2,3—3,5 Proz. Nickel, 8—15 Proz. Glühverlust. Kupfer ist höchstens bis zu 0,0032 Proz. vorhanden. Die Erze werden mit Gips, Kalk oder Scheideschlamm gemengt, zu Ziegeln gepreßt und in einen 5 m hohen Schachtofen mit Koks aufgegeben. Die Schlacke hält 0,3 Proz. Nickel, sie wird zur Schlackensteinherstellung benutzt. Man erhält Rohstein mit 31,4 Proz. Nickel, 49,7 Proz. Eisen und 14,5 Proz. Schwefel, welcher in Wasser abgestochen wird. Der granulierten Rohstein wird in Fortschaufelungsöfen geröstet und dann in 2,25 m hohen Kupolöfen mit Koks und Sandstein weiter verschmolzen. Der Konzentrationsstein enthält jetzt 65 Proz. Nickel, 15 Proz. Eisen und 20 Proz. Schwefel. Die Schlacke mit 2 bis 3 Proz. Nickel wird wieder im Schachtofen mit aufgegeben. Der Stein wird in einem kleinen Konverter verblasen, der Feinstein mit 77,8 Proz. Nickel, 0,26 Proz. Eisen und 21,3 Proz. Schwefel wird gemahlen, totgeröstet und das dadurch entstandene graugrüne Nickeloxyd mit ½ Proz. Mehl zu Würfeln geformt, welche getrocknet und in stehenden Muffeln mit Holzkohle zu Nickel reduziert werden. Das Würfelnickel enthält 99 Proz. Nickel, 0,3 Proz. Eisen und 0,2 Proz. Kupfer. (Ztschr. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1903. 50, 816.)

Mitteilungen über den Steinkohlenbergbau Belgiens und Frankreichs. Von Kellermann. (Ztschr. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1902. 50, 839.)

Das neue Schlammversatzverfahren beim oberschlesischen Steinkohlenbergbau. Von Wachsmann. (Glückauf 1903. 39, 81.)

#### 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

##### Eine neue Methode zur Ausführung pyrochemischer Reaktionen.

Von E. Rasch.

Der in elektrischen Öfen zur Erhitzung von deren Inhalt dienende Lichtbogen übt stets schwer zu überschauende und zu regelnde reduzierende Wirkungen aus. Solche lassen sich vermeiden, wenn man an Stelle oxydabler Stoffe Leiter zweiter Klasse, wie Metalloxyde, in Form von Stäbchen verwendet, die chemisch sehr beständig sind und hohe Glühtemperaturen vertragen. Höhere Temperaturen aber lassen sich erhalten, wenn man zwischen festen oder flüssigen Elektroden, die aus Leitern zweiter Klasse bestehen, elektrische Entladungen unterhält, was möglich ist, wenn man die erste Entladung durch Erwärmen der Elektroden oder durch Funkenstrecken erzwingt. Solche lichtbogenähnliche Entladungen können schon durch Spannungen von 40 V. unterhalten werden, und man kann auf diese Weise zu höchst erreichbaren Temperaturen gelangen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 162.)

##### Die Zersetzung des Hydroperoxydes durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff.

Von S. Tanatar.

Hydroperoxyd bildet sich nicht direkt bei der Elektrolyse. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, der Carbonate und Orthoborate bilden sich zuerst Peroxyde, durch deren Zersetzung sekundär Hydroperoxyd entsteht. Im Gegenteil wird, wie Verf. experimentell nachweist, Hydroperoxyd bei der Elektrolyse saurer wie alkalischer Lösungen zersetzt. Sowohl der an der Anode entstehende Sauerstoff, wie auch der Wasserstoff an der Kathode treten mit Hydroperoxyd in Wechselwirkung und zerlegen es; an der Kathode wird der Wasserstoff zur Reduktion des Hydroperoxydes zu Wasser verbraucht, an der Anode wird Hydroperoxyd oxydiert, so daß 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Sauerstoff aus dem Hydroperoxyd frei macht:  $O + H_2O_2 = H_2O + O_2$  oder  $O_2 + 2H_2O_2 = 2H_2O + 2O_2$ . Je konzentrierter die Hydroperoxydlösung ist, um so vollständiger ist die Einwirkung der sich entwickelnden Gase auf Hydroperoxyd. Ozonhaltiger Sauerstoff muß nach den Beobachtungen des Verf. sehr langsam auf Hydroperoxyd wirken. Starke Schwefelsäure schützt das Hydro-

peroxyd, besonders vor Oxydierung. Vergrößerung der Oberfläche der Elektroden ist für die Vollständigkeit der Einwirkung der Elektroden-gase auf Hydroperoxyd günstig; ebenso wirkt die Verminderung der Stromstärke. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 199.)  $\beta$

### Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron nebst einigen allgemeinen Bemerkungen über die Methodik der Zersetzungsspannungen.

Entgegnung an die Herren Le Blanc und Brode.

Von R. Lorenz.

Die Arbeit sucht den Einwänden Le Blancs und Brodes<sup>22)</sup> gegen-über noch einmal die von Sacher in seiner Arbeit über den im Titel angegebenen Gegenstand erhaltenen Ergebnisse zu rechtfertigen und namentlich zu zeigen, daß bei Anwendung der von letzterem benutzten Eisenelektroden die in Rede stehenden Erscheinungen ebenso verlaufen wie bei Nickelelektroden, welche erstere in Gebrauch genommen hatten. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 155.)  $d$

### Elektrolytische

#### Reduktion von Acetylaceton-dioxim (Dimethylpyrazolidin).

Von Julius Tafel und Ephraim Pfeffermann.

Harries und Haga<sup>23)</sup> haben bei der Reduktion des Acetylaceton-dioxims zweierlei Diaminopentane erhalten, je nachdem die Reduktion mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze oder mit Natriumamalgam und Essigsäure bei Zimmertemperatur erfolgte. Die elektrolytische Reduktion führt nun ebenfalls einen Teil des Dioxims in Diamin (und zwar in das  $\beta$ -Diamin) über, aber ein anderer, unter den von den Verf. eingehaltenen Bedingungen der größere Teil wird in eine Base verwandelt, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält als das Diaminopentan, sich also nach der folgenden Gleichung bildet:



Zweifellos liegt in der neuen Base ein Dimethylpyrazolidin vor. Ein Repräsentant der Pyrazolidine der Fettreihe ist bisher noch nicht dargestellt worden. — Die Frage, ob bei der Bildung des Dimethylpyrazolidins die beiden möglichen stereoisomeren (*cis*- und *trans*-) Formen entstehen, muß vorläufig noch offen gelassen werden. Das Dimethylpyrazolidin ist bei Zimmertemperatur ein farbloses, dünnflüssiges Öl von schwach ammoniakalischem Geruche; es bildet mit Salzsäure Nebel und zieht aus der Luft Kohlensäure an, unter Bildung eines festen Körpers, welcher beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich verflüchtigt. Das Dimethylpyrazolidin ist eine zweisäurige Base. Verschiedene Salze werden beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 219.)  $\beta$

### Flambogenlampen und Intensivflammenbogenlampen der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft.

Von J. Zeidler.

In einem im Elektrotechnischen Verein zu Berlin gehaltenen Vortrage hat Verf. eine Reihe der Lampenkonstruktionen der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft beschrieben, in welchen die neuerdings von den Kohlenstiftfabriken in den Handel gebrachten sog. Effektkohlen gebrannt werden können. Wie die Bremerstifte sind die Effektkohlen mit Leuchtzusätzen, die aus calciumhaltigen Verbindungen bestehen, getränkt, im Unterschiede von jenen aber nur der Docht. Die Zusätze sind in solcher Beschaffenheit und in solcher Menge zugegeben, daß sie im Lichtbogen vollständig vergasen und veraschen, ohne an den Spitzen isolierende Schlacken zu bilden. Die Kohlen werden für rotes, milchweißes und gelbes Licht hergestellt, doch geben die zu den beiden ersten Lichtarten verwendeten ein weniger ruhiges Licht als die zu letzterer, welche auch einen besonderen Lichtgewinn nicht erzielen lassen. Die Lampen zeigen teils die gewöhnliche Konstruktion, teils sind es Intensivlampen, d. h. solche mit nebeneinander gestellten Kohlenstiften, die die gegeneinander geneigten Spitzen abwärts kehren. Die Lampen können mit Gleichstrom und Wechselstrom betrieben werden. (Elektrotechn. Ztschr. 1903. 24, 167.)  $d$

### Liliput-Bogenlampe.

Unter diesem Namen hat die Firma Siemens & Halske eine Bogenlampe auf den Markt gebracht, welche bei einem Stromverbrauche von 2 A. und einer Klemmenspannung von 80 V. eine mittlere hemisphärische Helligkeit ohne Glocke von 160 H.-K. liefert und für eine solche Kerze 1 bzw. 1,2 W. verbraucht. Die neue Lampe läßt sich an jedes Gleichstromnetz von 100—120 V. Spannung anschließen und weist eine Brenndauer auf, die bis 20 Std. geht. (Siemens & Halske Nachrichten vom 5. März 1903, No. 10.)  $d$

Studien über die Bildung von Metalloxyden. II. Über anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung. Von Alfred Coehn und Y. Osaka. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 86.)

<sup>22)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 15.

<sup>23)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1898. 31, 550; 1899. 32, 1191.

## 16. Photochemie. Photographie.

Über das

### Verhältnis zwischen der Halogenabspaltung und der Entstehung eines latenten Bildes bei den verschiedenen Silberhalogeniden.

Von Lüppe-Cramer.

Auf Bromsilbergelatineplatten erhält man durch physikalische Entwicklung nach dem Fixieren ein annähernd so kräftiges Negativ wie durch chemische Entwicklung nur dann, wenn man ungefähr 15-fach überbelichtet. Die satte Kraft, wie sie die gewöhnliche Entwicklung erzielt, und die ausgedehnte Tonabstufung sind auf diesem Wege niemals zu erreichen. Bei Chlorbromsilberplatten dagegen, die bedeutend unempfindlicher sind als Bromsilbergelatineplatten, genügt merkwürdigerweise dieselbe Belichtungszeit bei physikalischer Entwicklung, sowohl vor wie nach dem Fixieren, wie bei chemischer Hervorrufung, und diese Platten ergeben außerdem jeden gewünschten Grad der Kraft bis zur Härte bezw. völligen Undurchsichtigkeit der Schatten bei völliger Klarheit der Lichter. In der Art des Entwicklungsprozesses als solchen scheint demnach nicht die Notwendigkeit einer so sehr verschiedenen langen Exposition beim Bromsilber begründet zu sein, vielmehr scheint das latente Bild, welches beim Bromsilber die chemische Entwicklung ermöglicht, ein anderes zu sein als das auf Chlor- und Chlorbromsilber. Das Bromsilber spaltet bei der Belichtung wohl weit eher eine geringe Menge Halogen ab als das Chlorsilber, doch geht die Reaktion, wahrscheinlich wegen größerer Tendenz zur Umkehrung des Prozesses, nicht sehr weit, so daß die weniger belichteten Teile die stärker belichteten annähernd einholen können, was zur Folge hat, daß bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren keine großen Kontraste zwischen Licht und Schatten entstehen können. Verf. untersuchte dann das Verhalten der Sensibilisatoren gegen die Gelatine-Emulsionen der verschiedenen Silberhalogenide. Die Wirkung derselben bei direkter Schwärzung besteht nur in einer Beschleunigung des Prozesses; das Produkt der beschleunigten Schwärzung scheint identisch mit dem gewöhnlichen Photohaloid zu sein, indem die unter Silbernitrat, Natriumnitrit und Ferrocyanium auf Bromsilber-Kollodiumemulsion erhaltenen Schwärzungen indifferent gegen konzentrierte Salpetersäure waren. (Phot. Korr. 1903. 40, 94.)  $f$

### Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge.

Von Lüppe-Cramer.<sup>24)</sup>

Über die Wirkung des Silbernitrates während der Exposition bei Bromsilbergelatine. Verf. erbringt ein neues Beispiel für die Unrichtigkeit der Sensibilisatoretheorie in ihrer Anwendung auf das Entwicklungsbild, indem er nachweist, daß die Empfindlichkeit nach primärem Fixieren physikalisch entwickelter Bromsilbergelatineplatten, die vor der Belichtung einerseits in neutraler, andererseits in saurer 1-proz. Silberlösung gebadet worden waren, durch diese Behandlung mit dem als „Sensibilisator“ geltenden Silberbade nicht nur nicht gewonnen, sondern erheblich abgenommen hatte. — Weitere Untersuchungen über die verschiedenen Schleierarten. Entgegen seiner früheren Auffassung, daß der sogen. „chemische Schleier“ keine Reduktion sei, sondern eine durch die Molekularstruktur zur leichten Reduktion prädisponierte Bromsilberart, fand Verf., daß bei Chlorsilberemulsion, die durch stundenlanges Digerieren bis zur starken Kornvergrößerung gereift worden war, eine Reduktion („chemischer“ Schleier) entstanden war. Im Verfolge dieser Erscheinung fand Verf., daß eine früher von ihm eingeführte Methode, bei welcher als Reagens auf vorhandenes Silber nach primärer Fixierung eine Lösung von Natriumthiosulfat + Ferricyanidum benutzt wird, sich als unfehlbar sicher funktionierende Prüfungsmethode auf wirklichen Reduktionsschleier auf alle bekannten Schleierarten auch bei Bromsilberemulsionen anwenden läßt. Er stellte hierbei zunächst fest, daß sozusagen alle Bromsilberplatten einen wirklich chemischen Schleier besitzen, daß dieser aber nicht parallel läuft mit dem Schleier, der bei chemischer Entwicklung in Frage kommt. Der sogenannte „chemische Schleier“ (bei chemischer Entwicklung) bedarf keines bereits reduzierten „Keimes“; dies beweist am deutlichsten die reine Chlorsilberemulsion, die mittels der erwähnten Prüfungsmethode keine nachweisbare Spur von chemischem Schleier ergab, trotzdem der „molekulare“ Schleier schon bei der Entwicklung mit Eisenoxalat ziemlich stark ist und in Metol-Soda sogar bis zur gänzlichen Unsichtbarkeit in kurzer Zeit steigt. Zur Entscheidung der Frage, wie sich die Bromwasser-Reaktion auf das latente Bild und den molekularen Schleier bei der neuen Prüfungsmethode auf Reduktionsschleier stellt, wurden gleichfalls Versuche vorgenommen, bei denen sich zeigte, daß ein direkter Nachweis des Unterschiedes zwischen dem molekularen und dem Reduktionsschleier sich durch die Bromreaktion nicht erbringen läßt, sondern hauptsächlich nur aus dem ganz regellosen verschiedenen Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Schleierarten bei verschiedenen Emulsionen gefolgert werden kann. (Phot. Korr. 1903. 40, 174.)  $f$

<sup>24)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 32, 48.