

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 4. April 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 27.)

No. 6. 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.

Flüssigkeitsbäder für Schmelzpunktsbestimmungen.

Von Heyward Scudder.

Ein Gemisch, welches durch 5 Min. langes Kochen von 7 Gew.-T. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 3 Gew.-T. Kaliumsulfat dargestellt ist, bleibt eine durchsichtige Flüssigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen und kann, ohne daß es siedet, auf 325° erhitzt werden. Wenn man die Mengen so abändert, daß man 6 Gew.-T. Säure und 4 Gew.-T. des Sulfates nimmt, so bildet das Gemisch bei gewöhnlichen Temperaturen eine weiche Masse (obgleich es nach dem Kochen und folgendem Abkühlen gewöhnlich 1/2 Std. und länger flüssig bleibt), welche zwischen 60 und 100° schmilzt und oberhalb 365° siedet. Saures Kaliumsulfat kann anstatt des Kaliumsulfates verwendet werden. In diesem Falle muß die Menge berechnet werden, damit das gleiche Verhältnis zwischen Kaliumsulfat und Schwefelsäure bestehen bleibt. Diese Gemische werden von selbst klar und bleiben anhaltend weiß (werden etwas gelblich bei etwa 230°), sofern nicht viel organische Substanz hineingelangt. Sie können, falls sie braun sind, durch Kochen mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oder mit einem kleinen Krystall von Kaliumnitrat aufgeklärt werden. Für Temperaturen von 360—600° eignet sich am besten ein Bad aus geschmolzenem Zinkchlorid. Dieses schmilzt bei etwa 250° zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit. Sie kann von organischen Verunreinigungen durch Erhitzen mit einem kleinen Krystall von Kaliumnitrat befreit werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 161.) γ

Die Verbrennung in anderen Gasgemischen als in Luft.

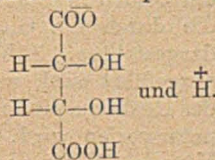
Von L. Pellet und P. Jomini.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben die Verf. nach den Ursachen des Erlöschens von Flammen in der Luft geforscht; in vorliegender Arbeit untersuchen sie, bei welchem Punkte das Erlöschen einer Flamme geschieht, wenn ein brennbarer Körper in einem Gemisch aus Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäureanhydrid in verschiedenen Mengen verbrennt. Auf Grund ihrer Versuche kommen die Verf. zu folgender Annahme: 1. Das Brennen einer Flamme kann in Gegenwart sehr veränderlicher Mengen von Kohlensäureanhydrid (0 bis 75 Proz.) unterhalten werden, solange im Gasgemisch eine bestimmte Menge von nicht verbranntem Sauerstoff verbleibt. 2. Für einen und denselben brennbaren Körper schwankt der Minimalgehalt an nicht verbranntem Sauerstoff, bei welchem das Erlöschen eintritt, zwischen engen Grenzen. 3. Für verschiedene brennbare Körper ist der Gehalt an übrig bleibendem Sauerstoff, welcher dem Erlöschen entspricht, umgekehrt proportional der Grenze für die Verbrennbarkeit (Temperatur der Flamme usw.). (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 197.) γ

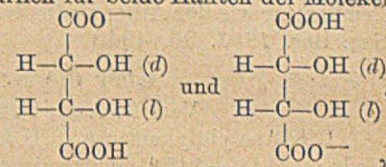
Die Ursache der optischen Inaktivität von wässrigen Lösungen der Antiweinsäure.

Von Léon Marchlewski.

Die optische Inaktivität von Lösungen der Antiweinsäure ist bisher durch die Annahme erklärt worden, daß die Wirkungen der beiden symmetrischen Hälften der Molekel auf das polarisierte Licht diametrisch entgegengesetzt, wenn auch numerisch gleich sind. Es findet, wie man sagt, ein innerlicher Ausgleich der entgegengesetzten Wirkungen des rechten und linken asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der gleichen Molekel statt, da jede Hälfte der Molekel das Spiegelbild der anderen ist. Eine solche Erklärung kann nur so lange standhalten, wie Lösungen der Antiweinsäure vorliegen, welche mit Lösungsmitteln dargestellt sind, die keine elektrolytische Dissoziation veranlassen. Auf wässrige Lösungen läßt sich diese Erklärung jedoch nicht anwenden. Da die Antiweinsäure eine zweibasische Säure ist, so wird sie sich zweifellos in die Ionen spalten: Da nach den Untersuchungen von Landolt, Oudemans u. a. die Ionen einer aktiven Weinsäure stärkere Drehung verursachen als die nicht dissoziierten Molekeln, so folgt daraus, daß jede der beiden Hälften der einwertigen Antiweinsäure-Ionen nicht das Spiegelbild der anderen ist. Die Inaktivität solcher Lösungen kann daher durch intramolekulare Kompensation veranlaßt werden, muß aber von extramolekularer Kompensation abhängig sein. Die möglichen



Fälle für die Ionenbildung müssen natürlich für beide Hälften der Molekel gleich sein, und eine Lösung der Säure wird stets dieselbe Anzahl von Ionen mit entgegengesetzten Wirkungen auf polarisiertes Licht enthalten, was, wie folgt, formuliert werden könnte: (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1903, 7.)



Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium. Von F. Giesel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 342.)

2. Anorganische Chemie.

Über die Chloride des Schwefels, insbesondere das sogenannte Schwefeldichlorid.

Von Otto Ruff und Georg Fischer.

Auf Grund der vorliegenden Literatur und eingehender eigener Versuche kommen die Verf. zu dem Schlusse, daß ein „Schwefeldichlorid“ als chemische Verbindung noch niemals charakterisiert worden ist. Die Verf. haben aber auch selbst keinerlei Anzeichen für die Existenz eines solchen beobachten können. Man wird daher gut tun, es als chemische Verbindung zu streichen und künftighin nicht mehr als Schwefeldichlorid, sondern als eine Lösung von Schwefeltetrachlorid und Chlor in Schwefelchlorür oder am besten als „Chlorschwefel mit 68,9 Proz. Chlor“ zu bezeichnen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 418.) β

Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und der Phosphorstickstoff, P₃N₅.

Von Alfred Stock und Berthold Hoffmann.

Phosphorpentasulfid addiert wie so viele Halogen- und Schwefelverbindungen von Metalloiden Ammoniak. Man erhält bei gewöhnlicher Temperatur gelbes P₂S₅, 6 NH₃, bei etwa -20° eine weiße Substanz von der Zusammensetzung P₂S₅, 7 NH₃. Das addierte Ammoniak hat sich aber nicht nur angelagert, sondern es beteiligt sich unter tiefgreifenden Veränderungen an dem Bau der Molekeln. Löst man das gelbe Produkt P₂S₅, 6 NH₃ oder auch das Pentasulfid selbst in verflüssigtem Ammoniak auf, so nimmt es nach einigem Stehen noch 1 Mol. NH₃ auf und spaltet sich in zwei farblose Körper, PS₃N₄H₁₃ und PS₂N₃H₈. Ersterer ist im flüssigen Ammoniak sehr schwer löslich, und scheidet sich schön krystallisiert ab, letzterer, im Ammoniak leicht löslich, ist durch Verdampfen der Mutterlauge zu erhalten. Die Verbindung PS₃N₄H₁₃ ist, wie die Verf. nachweisen konnten, das Triammoniumsalz der Imidotrithiophosphorsäure $\begin{array}{c} \text{NH}_4\text{S} \\ \text{NH}_4\text{S} \\ \text{NH}_4\text{S} \end{array} \gg \text{P:NH}$; der Körper

PS₂N₃H₈ läßt sich dann als das Diammoniumsalz der Nitrilodithiophosphorsäure $\begin{array}{c} \text{NH}_4\text{S} \\ \text{NH}_4\text{S} \end{array} \gg \text{P:N}$ auffassen. Beide Verbindungen gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von NH₃ und H₂S und Bildung mehrerer, teilweise gelb gefärbter Zwischenkörper (der letzte von diesen ist PSN, die dem lange bekannten Phosphorsäurenitril PON entsprechende Schwefelverbindung) in Phosphorstickstoff, P₃N₅, über. Zu dessen Darstellung verfährt man, da die beiden Körper PS₃N₄H₁₃ und PS₂N₃H₈ zu demselben Phosphorstickstoff führen, also nicht getrennt zu werden brauchten, zweckmäßig folgendermaßen: Das bei erschöpfender Behandlung von Phosphorpentasulfid mit gasförmigem, trockenem Ammoniak in einer Kältemischung entstehende Produkt wird zunächst im Ammoniakstrome allmählich bis auf 230° und dann im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome vorsichtig höher erhitzt. Es hinterbleibt schließlich bei heller Rotglut Phosphorstickstoff, P₃N₅. Dieser ist ein rein weißer, geruch- und geschmackloser Körper. Beim Erhitzen im Vakuum, Stickstoff- oder Wasserstoffstrome zerfällt er bei heller Rotglut in Phosphor und Stickstoff bzw. Ammoniak (im Wasserstoffstrome). Wahrscheinlich findet auch schon beim Kochen mit Wasser (rasch quantitativ beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohre auf 180°) eine Zersetzung statt nach der Gleichung: P₃N₅ + 12H₂O = 3H₃PO₄ + 5NH₃. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 314.) β

Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Borsulfid. Von Alfred Stock und Martin Blix. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 319.)

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 1.

3. Organische Chemie.

Über Dinitroäthylmethyläther.

Von Jakob Meisenheimer

Die Einwirkung von Kali auf Trinitroäthan (dargestellt aus Tetranitromethan nach Hantzsch und Rinckenberger) verläuft sehr glatt in methylalkoholischer Lösung. Hierbei entsteht unter Abspaltung von salpetriger Säure das Kaliumsalz des Dinitroäthylmethyläthers und aus diesem durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der freie Dinitroäthylmethyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, etwas an salpetrige Säure erinnerndem Geruche; Siedep. 84° unter 7 mm Druck. Bei Luftabschluß ist er längere Zeit unverändert haltbar. Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Bromwasser versetzt, so bildet sich ein Bromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$, eine farblose, bei derselben Temperatur wie der Äther siedende, sehr beständige Flüssigkeit. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 434.) β

Über die Acetylglykolsäure.

Von R. Anschütz und W. Bertram.

Die Acetylglykolsäure, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $66-68^\circ$, Siedep.₁₂ $144-145^\circ$ (Badtemperatur 165°), wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man Glykolsäure (20 g) mit Acetylchlorid (40 g) unter Rückflußkühlung aufeinander wirken läßt und die Reaktion durch gelindes Erwärmen zu Ende führt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorides erstarrt der Rückstand im Kältegemisch zu einem Krystallbrei. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet die Acetylglykolsäure farblose Nadeln, deren Analyse etwas zu niedrige Werte ergab. Besser stimmende Werte gab die Analyse der durch Destillation unter stark vermindertem Drucke gereinigten und dann aus Benzol umkrystallisierten Säure. Diese ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Methylalkohol und in Wasser, aus dem sie sich unzersetzt umkrystallisieren läßt, etwas schwerer in Benzol und Toluol. Ein Chlorid (Siedp.₁₄ 54°) und ein Amid (Schmp. $93-95^\circ$, unscharf) der Acetylglykolsäure werden beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 466.) β

Der Aufbau der Tetron- α -carbonsäureester und der Tetronsäure.

Von R. Anschütz und W. Bertram.

Durch Umsetzung von Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureester usw. hat Anschütz das β -Oxycumarin, die Benzo- oder Phenyl-Tetronsäure gewinnen können (nachstehend). Die Verf. haben die dabei gemachten Erfahrungen nun auf die Chloride aliphatischer Hydroxysäuren zu übertragen versucht, und sie haben so durch Einwirkung von Acetylglykolsäurechlorid (s. vorstehendes Referat) auf Natriummalonsäuremethyl- und -äthylester den Tetron- α -carbonsäuremethyl-ester $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array} \right.$ (Schmp. $171-173^\circ$ unter Zersetzung) und den Tetron- α -carbonsäureäthylester, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array} \right.$ (Schmp. $124-125^\circ$) erhalten. Die Umwandlung des Tetroncarbonsäuremethyl-esters in Tetronsäure gelang am besten mittels alkoholisch-wässriger Natronlauge. Aus dem so gewonnenen Natriumsalze wurde die Tetronsäure selbst durch Ansäuern mit Schwefelsäure frei gemacht. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 468.) β

Über eine neue Klasse aromatischer, der Tetronsäure verwandter Verbindungen.

Von R. Anschütz.

Bei der Kondensation von 2,4-Dichlorsalicylsäurechlorid, $\text{Cl} \begin{array}{l} (4) \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} (6) \text{COCl} \\ (1) \text{OH} \end{array} \right.$, mit Natriummalonsäureester entstand 2,4-Dichlor- β -oxycumarin- α -carbonsäureester. Behandelt man dieses Kondensationsprodukt unter geeigneten Bedingungen mit Alkalilauge, so wird die Carboxäthylgruppe verseift; es tritt Ketenspaltung ein, und es entsteht das 2,4-Dichlor- β -oxycumarin, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array} \right.$ (Schmelzp. 284° unter Zersetzung). — In ähnlicher Weise erhielt Verf. (mit R. Anspach) aus Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureester, unter Abspaltung von Essigsäureäthylester, den bei 101° schmelzenden β -Oxycumarin- α -carbonsäureester und aus diesem durch Alkalien das bei 206° schmelzende β -Oxycumarin selbst: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} (1) \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \\ (2) \text{O} \text{---} \text{CO} \end{array} \right.$. Wie der 2,4-Dichlor- β -oxycumarin- α -carbonsäureester und der β -Oxycumarin- α -carbonsäureester, so sind auch das 2,4-Dichloroxycumarin und das β -Oxycumarin kräftige Säuren, die Sodalösung zerlegen unter Bildung wohl gekennzeichnete Natriumsalze. — Das β -Oxycumarin ist mit der Tetronsäure nahe verwandt, es unterscheidet sich von dieser nur dadurch, daß es an Stelle der Methylengruppe die Phenylengruppe enthält. Man kann daher das β -Oxycumarin auch als Benzo- oder Phenyl-Tetronsäure bezeichnen:



Ebenso wie sich 2 Mol. Tetronsäure mit 1 Mol. eines Aldehydes unter

Austritt von Wasser verbinden, verhält sich auch das β -Oxycumarin gegen Aldehyde; so entsteht, wie Verf. (mit R. Fresenius) gefunden hat, mit Formaldehyd das Methylbis- β -oxycumarin (Schmp. 260° unter Zersetzung), mit Acetaldehyd das Äthylidibis- β -oxycumarin (Schmp. 165°). — Ähnliche Kondensationsprodukte zeigen die orthosubstituierten Salicylsäurechloride und die Acetylsalicylsäurechloride mit Natriumcyanessigester und Natriumacetessigester. So sind aus 9 orthosubstituierten und acetylierten o -Oxysäurechloriden (dem 2,4-Dichlor-, 2,4-Dibrom-, 2,4-Dijodsalicylsäurechlorid, dem α -Oxy- β -naphthoesäurechlorid, dem Acetylsalicylsäurechlorid, dem m - und p -Kresotinsäurechlorid, dem Acetyl- β -oxy- β -naphthoesäurechlorid und dem p -Chloracetylsalicylsäurechlorid) β -Oxycumarin- und β -Oxynaphthocumarin- α -carbonsäureester erhalten worden. Aus 7 der Carbonsäureester sind die entsprechenden β -Oxycumarine und β -Oxynaphthocumarine dargestellt worden. Vier dieser Chloride wurden mit Natriumcyanessigester, 6 mit Natriumacetessigester kondensiert. Die β -Oxycumarin-Gruppe, zusammen mit der β -Naphthoxycumarin-Gruppe zählt daher zurzeit 26 Vertreter. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 463.) β

Die Aldoximierung der Benzolhomologen durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

Von R. Scholl und F. Kačer.

Während sublimiertes Aluminiumchlorid mit Benzol und Knallquecksilber fast ausschließlich Benzonnitril²⁾ bildet, entsteht bei Verwendung einer Pulvermischung von sublimiertem mit krystallwasserhaltigem Chlorid und Aluminiumhydroxyd vorwiegend Benzaldoxim³⁾ neben Benzonnitril, sowie kleinen Mengen Benzaldehyd und Benzamid. Die Entstehung des Benzaldoxims wird offenbar vermittelt durch aus dem sublimierten und wasserhaltigen Chlorid sich bildendes Aluminiumoxytetrachlorid, Al_2OCl_4 . Es hat sich nun gezeigt, daß die Reaktion bei den Benzolhomologen leichter eintritt und mit größerer Geschwindigkeit verläuft als beim Benzol selbst, und daß wohl aus diesem Grunde bei Versuchen zur Synthese der homologen Benzaldoxime vorwiegend Nitrile entstehen, wenn man nicht die Wirkung der Pulvermischung durch Vermehrung des wasserhaltigen Aluminiumchlorids abschwächt. Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumoxytetrachlorid werden mit zunehmender Menge des eingeführten Wassers wohl in Aluminiumoxychlorid, AlOCl , verwandelt, und letzteres bzw. eine Mischung dieses mit dem Oxytetrachlorid stellt die wesentliche Voraussetzung für eine ausbeutereiche Entstehung der homologen Benzaldoxime dar. — Die Verf. haben die Reaktion am Toluol, den 3 Xylole und am Mesitylen geprüft und hinsichtlich der Stellungen, in die sich Aldoxim- und Cyan-Gruppe zu den Alkylen begeben, folgendes festgestellt: Beim Toluol treten Aldoxim- und Cyan-Gruppe in annähernd gleichem Betrage in ortho- und in para-Stellung ein. o - und m -Xylol liefern nur die Nitrile in den beiden zu erwartenden stellungsisomeren Formen (*vic.*- und *as.*-), und zwar liefert o -Xylol das *vic.*-, m -Xylol das *as.*-Isomere in überwiegender Menge, dagegen entsteht von den Aldoximen, wahrscheinlich aus räumlichen Gründen, in beiden Fällen nur das *as.*-Isomere. Aus p -Xylol und Mesitylen können nur je 1 Aldoxim und Nitril entstehen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 322.) β

Über die Autoxydation einiger Teerkohlenwasserstoffe.

Von Max Weger.

Verf. hat mehrere vorher gereinigte, neutral reagierende Kohlenwasserstoffe, nämlich Hydrinden, Teer-Cumul (d. h. das Gemisch der drei Trimethylbenzole) und Tetrahydronaphthalin in verschiedenen verschlossenen (mit Wattebausch, miteingeschliffenem Stopfen, zugeschmolzen) Gefäßen im Sonnenlichte und im Dunkeln 15 Monate aufbewahrt und dann wieder untersucht. Die Präparate, welche am Lichte und offen gestanden hatten, waren in ihren Konstanten stark verändert, es hatte augenscheinlich eine Autoxydation (nicht Polymerisation) stattgefunden. Auch beim Inden hat Verf. Autoxydation beobachtet; diese scheint eine allgemeine Eigenschaft sowohl der ungesättigten, wie auch der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu sein. In den vorliegenden Präparaten konnten vorläufig nur Säuren nachgewiesen werden; Phenol- und Aldehyd-Reaktion, auch die Superoxydreaktion (nach Engler) wurde nicht erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 309.) β

Die Einwirkung von Zink auf Benzoylchlorid.

Von James F. Norris und D. R. Franklin.

Die Verf. ziehen aus ihren Versuchen nachstehende Schlussfolgerungen: 1. Bei Zimmertemperatur nimmt Zink das Chlor aus dem Benzoylchlorid ohne Bildung von Chlorwasserstoff fort. 2. Die molekularen Mengen der beiden Substanzen, welche in Reaktion treten, sind annäherungsweise die durch die Gleichung: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{Zn} = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{ZnCl}_2$ dargestellten. 3. Wenn die Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff allein ausgeführt wird, wird eine kleine Menge des Gases absorbiert. 4. Wenn das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Zinkchlorids der Krystallisation unterworfen wird, erhält man Benzoesäure und einen amorphen festen Körper. Wenn man destilliert, sind die erhaltenen Produkte Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und ein kleiner nicht destillierbarer Rück-

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 52.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 1.

stand. 5. Sobald die Reaktion entweder in Gegenwart oder in Abwesenheit von Sauerstoff ausgeführt wird, bildet sich kein Dibenzoyl. 6. Bei einigen Versuchen wurde mehr Zink verbraucht, als nach der oben angegebenen Gleichung verlangt wird, und es bildete sich Zinkhydroxyd, wenn eine Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasser behandelt wurde. Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß bis zu gewissem Grade eine Organometallverbindung gebildet war. Falls eine solche Verbindung entstanden war, so kann sie mit dem Benzoylchlorid reagiert und somit die Reaktion kompliziert haben. 7. Schließlich kann man die Folgerung aufstellen, daß die Reaktion zwischen Zink und Benzoylchlorid derart kompliziert ist, daß sie durch die bisher entdeckten Verhältnisse nicht erklärt werden kann. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 141.) γ

Über eine Darstellung des benachbarten (1,1,1)-Triphenyläthans.

Von M. Kunze-Fechner.

Die Triphenylessigsäure leitet sich von einem Kohlenwasserstoff ab, dem Verf. den Namen „benachbartes Triphenyläthan“ geben will. Verf. hat diesen darstellen können, indem er in Benzol gelöstes Triphenylbrommethan in einer Kohlen säureatmosphäre auf in Benzol gelöstes Zinkmethyl einwirken ließ. Er konnte so weiße Nadeln vom Schmp. 95° isolieren. Ein absoluter Konstitutionsbeweis, daß dieser Körper Triphenyläthan ist, konnte zwar nicht erbracht werden, jedoch macht die große Ähnlichkeit mit Triphenylmethan auf der einen Seite, wesentliche Unterscheidungsmerkmale auf der anderen es fast sicher, daß der Kohlenwasserstoff tatsächlich das nächst höhere Homologe des Triphenylmethans, das benachbarte Triphenyläthan von der Formel $(C_6H_5)_3C \cdot CH_3$ ist. Es wurden ein Trinitro- und ein Triamidoderivat des Kohlenwasserstoffs dargestellt. — Verf. teilt noch einige andere einschlägige Versuche mit, von denen folgender hier erwähnt sei: Bei der Einwirkung von Benzol auf Methylchloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid konnte im Reaktionsprodukte unter keinen Bedingungen benachbartes Triphenyläthan nachgewiesen werden. Bei Ausführung der Synthese unter gewöhnlichem Drucke konnten nur isoliert werden: 1. Mesodimethylantracendihydrür, 2. Dibenzyl, 3. symm. Tetraphenyläthan, unter vermindertem Drucke (50 mm) 4. asymm. Tetraphenyläthan (Schmp. 140—141°). (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 472.) β

Die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan.

Von James F. Norris und Lora R. Culver.

Die Verf. haben eine quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Triphenylchlormethan und Zink ausgeführt. Die hierbei gewonnenen Resultate haben aber nicht zu einer definitiven Beantwortung der Frage nach der Struktur der von Gomberg entdeckten höchst ungesättigten Verbindung, des Triphenylmethyls, geführt. Die Reaktion ist sehr komplizierter Natur. Die von den Verf. erhaltenen Resultate beweisen weder die Richtigkeit der Auffassung dreiwertigen Kohlenstoffs, noch widerlegen sie diese. Die Gleichung, wie sie Gomberg für die Reaktion angibt: $2(C_6H_5)_3C \cdot Cl + Zn = 2(C_6H_5)_3C - + ZnCl_2$, kann zum Teil den wirklichen Verhältnissen entsprechen, aber eine andere wichtige Reaktion findet ebenfalls statt. Wahrscheinlich ist es auch, daß jede Reaktion, welche zur Bildung des Carbinols führt, leichter in Äthylacetat- als in Benzollösung stattfindet. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 129.) γ

Über Triphenylmethyl. Kondensation mittels Salzsäure zum Hexaphenyläthan. (VII. Mitteilung.)

Von M. Gomberg.

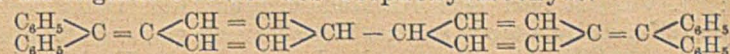
Vor kurzem⁴⁾ hat Verf. angegeben, daß mittels gechlorter Äther das Triphenylmethyl sich zum Hexaphenyläthan kondensieren läßt. Er hat nun weiter gefunden, daß die Kondensationsfähigkeit der gechlorten Äther mindestens zweifelhaft ist, und daß die Kondensation lediglich durch Salzsäure hervorgerufen wird. Sodann hat Verf. die Einwirkung von Metallen (Silber, Zinn, Zink) auf Triphenylchlormethan in Eisessig untersucht; die erhaltenen Resultate beweisen, daß Triphenylmethyl das erste Produkt der Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Eisessig ist, und daß dieses erst durch äußere Verhältnisse und Agentien eine weitere Umwandlung erleidet, indem es je nach den vorhandenen Versuchsbedingungen zum Triphenylmethan reduziert oder zum Hexaphenyläthan polymerisiert wird. Endlich hat Verf. auch die Frage, ob die Metalle aus Triphenylchlormethan Chlor oder Chlorwasserstoff abspalten, experimentell untersucht und schließt auf Grund diesbezüglicher Versuche, daß bei der Behandlung von Triphenylchlormethan in Benzol mit Quecksilber keine Salzsäure entsteht; das Triphenylmethyl entsteht vielmehr in allen Fällen durch Abspaltung von Chlor allein. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 376.) β

Über eine Formel des Triphenylmethyls mit vierwertigem Kohlenstoff.

Von E. Heintschel.

Das Triphenylmethyl, welches Gomberg als freies Radikal betrachtet, und in dem er ein dreiwertiges Kohlenstoffatom annimmt, erscheint auch mit Beibehaltung der Lehre vom vierwertigen Kohlenstoff formuliert.

Denkt man sich nämlich aus zwei Molekeln der desmotropen Form (Kehrmann) des Triphenylchlormethans $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CH = CH \\ CH = CH \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ die Chloratome fortgenommen und die beiden Reste verbunden, so erhält man die folgende Formel des Triphenylmethyls:

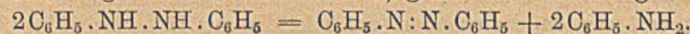


Diese Formel enthält zwei chinonartig aufgelöste Kerne, deren gemeinsame Bindung an einem der Chinon-*p*-Kohlenstoffatome liegt. Verf. hält diese Formel von den bisher aufgestellten für die einwandfreieste. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 320, 579.) β

Über gleichzeitige Oxydation und Reduktion der Hydrazokörper.

Von Joachim Biehringer und Albert Busch.

A. W. Hofmann hat gefunden, daß Hydrazobenzol, welches weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, sich in ein Gemenge von Anilin und Azobenzol umwandelt. Die gleiche Spaltung tritt nun, wie die Verf. zeigen, sehr leicht ein, wenn man reines, aus Ligroin umkrystallisiertes Hydrazobenzol mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 6 bis 8 Stunden lang auf 120—130° erhitzt, gemäß der Gleichung:



Die gleichen Versuche stellten die Verf. mit *o*- und *p*-Hydrazotoluol an. Ersteres lieferte beim Erhitzen der absolut-alkoholischen Lösung auf 120—130° eine tief gelb gefärbte Flüssigkeit, welche *o*-Azotoluol und *o*-Toluidin enthielt. Aus letzterem erhielten die Verf. das bei 144° schmelzende *p*-Azotoluol und *p*-Toluidin. — Bei Ausführung des letzten Versuches haben die Verf. die Beobachtung gemacht, daß das von Melms zuerst dargestellte, von Täuber näher untersuchte *o*-Amidoditolylamin leicht erhalten werden kann, wenn man eine alkoholische Lösung von *p*-Hydrazotoluol in mäßig verdünnte heiße Salzsäure einträgt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 339.) β

Die Zersetzung von Diazoniumsalzen mit Phenolen.

Von James F. Norris, B. G. Macintire und W. M. Corse.

Als ein Phenol, gemischt mit einer kleinen Menge Wasser, auf 90° erhitzt und vorsichtig mit einer kalten wässrigen Lösung eines Diazoniumsalzes behandelt wurde, fand eine stürmische Reaktion statt: Stickstoff entwickelte sich, und ein dunkles, schweres Öl schied sich ab. Bei Phenol besteht das Reaktionsprodukt aus *p*-Oxydiphenyl, *o*-Oxydiphenyl, Phenyläther und einer teerigen Masse, welche in keiner Weise gereinigt werden konnte. Die Menge an erhaltenem Oxydiphenyl war etwa gleich der Hälfte des Gewichtes vom verwendeten Anilin. Die Diphenylverbindungen wurden aus dem Reaktionsgemische durch Destillation mit überhitztem Dampf abgeschieden. Die Versuche zeigen, daß mittels der Benzoldiazoniumsalze eine Phenylgruppe leicht in einen Benzolring eingeführt werden kann, welcher eine Hydroxylgruppe enthält. — Die Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Brenzkatechin geht in derselben Weise vor sich. Das Haupt-Reaktionsprodukt war ein Dioxydiphenyl, dann hatte sich *o*-Oxyphenyläther gebildet. Mit Resorcin wurden keine Diphenylderivate erhalten, nur die Azoverbindung bildete sich. Bei Hydrochinon geht die Reaktion wie bei dem Brenzkatechin vor sich. Das Hauptprodukt scheint in diesem Falle jedoch der *p*-Oxyphenyläther und nicht das Diphenylderivat zu sein. Die Einführung der Phenylgruppe in den Ring des Brenzkatechins und des Hydrochinons ändert die Eigenschaften dieser Verbindungen. Das Phenylderivat des Hydrochinons z. B. wird durch atmosphärischen Sauerstoff zu einer dunkelblauen Verbindung oxydiert, welche durch Schwefeldioxyd zu einer farblosen Substanz reduziert werden kann. Die bei dieser Reaktion erzeugten Äther sind beständig und reduzieren eine ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 120.) γ

Über die Reaktion zwischen Oximen und Thionylchlorid und über einige physikalische Konstanten des Camphornitriles.

Von Bronislas Pawlewski.

Verf. weist nach, daß Thionylchlorid in der Kälte leicht auf Aldoxime reagiert, indem die entsprechenden Nitrile entstehen. Die Reaktion, die sich vollzieht, kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $R \cdot CH : N \cdot OH + SOCl_2 = R \cdot CN + SO_2 + 2HCl$. Das Benzaldoxim z. B. verwandelt sich unter dem Einflusse von Thionylchlorid leicht in das Benzotrinitril, indem es nur sehr kleine Mengen eines festen Körpers gibt, der bei 224° schmilzt. Dagegen greift Thionylchlorid die Ketoxime nicht an, z. B. das Methyl-dibenzylloxim und das Dibenzylloxim; jedoch macht das Camphoroxim eine Ausnahme, das sich ganz und gar in Camphornitril unter der Einwirkung von Thionylchlorid umsetzt. Es wurde gefunden: Siedepunkt des Camphornitriles 228,2° unter 760 mm; spez. Gewicht $d_0 = 0,9227$, $d_{20} = 0,9113$, $d_{40} = 0,8995$ und $d_{40}^{20} = 0,9098$; kubische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0-20} = 0,000625$; $\alpha_{20-40} = 0,000664$, $\alpha_{40-60} = 0,000645$; spez. Wärme zwischen 16 und 40° $c = 0,476$; spez. Brechung $(n - 1) : d = 0,5158$; molekulare Brechung $[(n - 1) : d] \cdot M = 76,85$, berechnet 76,01; Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +4,02^\circ$. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1903, 8.) γ

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 3.

Notiz über Histidin.

Von R. O. Herzog.

Um sich die ungestörte Fortsetzung seiner Studien über das Histidin zu sichern, teilt Verf. vorläufig schon folgendes über seine Untersuchungen mit: 1. Versetzt man eine Histidinlösung mit Kali und einer Spur Kupfersulfat und erwärmt, so tritt Violettfärbung ein, die allmählich in rot übergeht. Histidin gibt also die Biuretreaktion. Verf. behält sich vor, die sich für die Konstitution ergebenden Schlüsse zu ziehen. 2. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel und Herzig, ebenso die Bestimmung der Methylimidogruppe lieferten ein negatives Resultat. 3. Durch Behandlung mit Hydroxylamin und überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade gelangt man zu einer gut krystallisierenden Substanz, über welche weitere Mitteilungen folgen sollen. 4. Bei einem Oxydationsversuche mit Baryumpermanganat in neutraler Lösung wurde während der Operation ein deutlicher Geruch nach Blausäure wahrgenommen. Als Reaktionsprodukt wurde außer Kohlensäure und Ammoniak eine geringe Menge einer krystallisierten Substanz erhalten, die in Soda löslich war. 5. Gegen das Baeyer-Willstättersche Reagens verhält sich Histidin wie ein gesättigter Körper, ebenso gegen Brom in Eisessiglösung. 6. Es sind ferner auch synthetische Versuche in Angriff genommen worden, die ergaben, daß Histidin mit Dimethylmalonylguanid nicht identisch ist. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. **37**, 248.) *w*

Das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure.

Von H. Steudel.

Verf. hielt es für angezeigt, das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure zu prüfen, und fand, daß die Säure mit Arginin und Histidin, nicht mit Lysin, schwerlösliche Salze bildet, die sich recht gut zur Reindarstellung der betreffenden Basen eignen. Argininpikrolonat schmilzt glatt bei 225° unter Zersetzung; die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering, die in Alkohol noch geringer; 1 T. Argininpikrolonat braucht 2885 T. 96-proz. Alkohol zur Lösung. Das Histidin liefert mit Pikrolonsäure eine Verbindung, in die ebenfalls 2 Mol. Säure eintreten. Mit Lysin liefert Pikrolonsäure keine schwerlösliche Verbindung. Will man die Basen wieder von der Pikrolonsäure befreien, so braucht man nur die heißen wässrigen Lösungen der Salze mit Schwefelsäure zu versetzen. Beim Erkalten krystallisiert dann der größte Teil der Pikrolonsäure heraus; die noch gelösten geringen Reste entfernt man durch Schütteln mit etwas Äther. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. **37**, 219.) *w*

Über Uroferrinsäure.

Von O. Thiele.

Nachdem bereits Siegfried früher die Beobachtung gemacht hatte, daß sich aus dem phosphatfrei gemachten, mit Ammoniumsulfat gesättigten Harn ein starker Niederschlag mit durch Ammoniumsulfat gesättigter Eisenammoniakalaunlösung fällen ließ, aus den eine oder mehrere Substanzen von Säurecharakter, die durch Mercurinitrat fällbar sind und keine Biuretreaktion geben, erhalten werden können, hat Verf. diese Untersuchungen von neuem aufgenommen und eine Substanz dargestellt, welche nur sehr schwer zur Gewichtskonstanz gebracht werden konnte. Die frisch gefällte Säure mußte 10—14 Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt und dann erst im Trockenschranke bei 70° zur Gewichtskonstanz, die gewöhnlich nach Verlauf von weiteren 8 Tagen erreicht war, gebracht werden. Den Analysen gemäß hat Verf. für die Säure als einfachste Molekularformel aufgestellt: $C_{35}H_{54}N_6SO_{19}$. Nach ihrer Darstellungsweise wurde sie als „Uroferrinsäure“ bezeichnet. Die Analysen der aus den verschiedensten Darstellungen stammenden Präparate ergaben übereinstimmende Werte. Die aus dem Bleisalz gewonnene freie Säure zeigte in bezug auf die übrigen analysierten Präparate die gleichen Prozentzahlen; auch war die Zusammensetzung der Substanz nach dem Umfällen dieselbe geblieben. Aus diesen Gründen muß die Uroferrinsäure als einheitlicher Körper bezeichnet werden. Dementsprechend wurde auch die Konstanz ihres Baryum- und Zinksalzes erwiesen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. **37**, 251.) *w*

Über einige Anhydrobasen von Diaminen der Fettrihe. Von T. Haga und R. Majima. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 333.)

Über das Verhalten des Benzaldehydphenylhydrazons gegen salpetrige Säure und Amylnitrit. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 347.)

Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Anisaldehyd-Methylphenylhydrazon. Von Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 359.)

Über die Einwirkung von Ätzlauge auf *o*-Azidobenzoesäure. Von Eug. Bamberger und Ed. Demuth. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 374.)

β-Aminocrotonsäureester und salpetrige Säure. Von H. Euler. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 388.)

Über den *p*-[Benzoyltraubensäureäthylester]-dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester. Von Carl Bülow und Ernst Nottbohm. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 392.)

Über Brasilin und Hämatoxylin. Von J. Herzig und J. Pollak. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 398.)

Über die Herstellung von Tetraphenylmethan. (III. Mitteilung in der Triphenylmethanreihe.) Von F. Ullmann und A. Münzhuber. Hierüber ist bereits im wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung“⁵⁾ berichtet worden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 404.)

Über Substitutionsprodukte diacylierter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureestern. I. Von G. Koller. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 410.)

Über additionelle Verbindungen des Tetrabrom-*o*-benzochinons. (Vorl. Mitteilung.) Von C. Loring Jackson und Horace C. Porter. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 454.)

Über *p*-Alkyloxy- und *p*-Oxy-Chinolone. Von Joh. Howitz und M. Bärlocher. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 456.)

Über Nitroderivate des Phenoxazins und das Analogon des Lauthschen Violett in der Oxazinreihe. Von F. Kehrmann und A. Saager. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 475.)

Über das aus Citronellaldoxim entstehende Umlagerungsprodukt und seine Verwandlungen. Von F. Mahla. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 484.)

Synthese von Pyridazinderivaten. I. Von C. Paal und Emil Dencks. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 491.)

Über Pyridazinderivate. II. Von C. Paal und Jean Ueber. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 497.)

Über Hydrazinodimethylnicotinsäuren und die Indazolderivate der Lutidinreihe. Von A. Michaelis und K. v. Arend. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 515.)

Über das 4-Phenylketon des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols und über ein Bipyrazol. Von A. Michaelis und Fr. Bender. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 523.)

Die Einwirkung von Mercuronitrat und des neutralen Mercurioso-mercuri-Reagens auf Antipyrin. Von A. Moulin. (*Bull. Soc. Chim.* 1903. 3. Sér. **29**, 201.)

Zur Kenntnis der Jodierungsprodukte der Albuminstoffe. III. Von C. H. L. Schmidt. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. **37**, 350.)

4. Analytische Chemie.**Zur Technik der kalorimetrischen Untersuchungsmethoden.**

Von Arthur Schloßmann.

Verf. gibt einige Hinweise, die sich ihm bei einer über mehr als 2 Jahre währenden Beschäftigung mit kalorimetrischen Bestimmungen aufgedrängt haben, und die anderen bei ähnlichen Arbeiten dienlich sein können. Er hat ausschließlich den Hempelschen Apparat benutzt, der auf ganz dem gleichen Prinzip wie die Berthelotsche Bombe beruht, nur erheblich billiger ist. Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß wir auch in der Praxis mit der Hempelschen Bombe so genau arbeiten können, wie dies auch bei subtilen Untersuchungen nötig ist. Verf. glaubt daher nicht, daß man durch Verwendung kostspieliger platinierter Apparate zu noch größerer Exaktheit gelangen kann. Ungleich wichtiger als die Frage, ob Platin oder Email, ist für die Richtigkeit der Resultate die Übung. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. **37**, 324.) *w*

Ein empfindlicher Nachweis für Molybdänverbindungen.

Von L. Spiegel und Th. A. Maaß.

Die Verf. haben gefunden, daß Phenylhydrazin als empfindliches und spezifisches Reagens für Molybdänverbindungen benutzt werden kann; ein großer Überschuß an Phenylhydrazin ist dabei erforderlich. Am besten verfährt man folgendermaßen: 1 T. möglichst farbloses, am besten frisch im Vakuum destilliertes Phenylhydrazin wird in 4 T. 50-proz. Essigsäure gelöst. Von dieser Lösung werden 5 ccm zu 10 ccm der molybdänhaltigen Flüssigkeit zugesetzt und dann 1—2 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten auf ungefähr 50° kann man in zweifelhaften Fällen mit einigen Tropfen Essigester oder besser Chloroform ausschütteln. Hierdurch entfernen sich nämlich zunächst die färbenden Verunreinigungen des Phenylhydrazins, und die zuerst diffus gefärbte Lösung nimmt eine rote Färbung an, dann aber geht die rot färbende Substanz selbst in das organische Lösungsmittel über und färbt dieses, da sie hier in einem kleinen Volumen gelöst ist, intensiver. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist eine außerordentlich große, ein Gehalt von 0,00001 g Molybdän kann noch absolut sicher, meist auch noch ein solcher von 0,000005 g in 10 ccm Wasser nachgewiesen werden. Über den Mechanismus der Reaktion und die Zusammensetzung des bei ihr entstehenden roten Körper können genauere Mitteilungen noch nicht gemacht werden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. **36**, 512.) *β*

Bestimmung des Mangans in Stählen. Modifikation der Methode von L. Schneider.

Von Emile Jaboulay.

Da das Verfahren von L. Schneider keine sehr genauen Resultate gibt, hat Verf. versucht, es zu modifizieren. Er arbeitet jetzt in folgender Weise: 1 g Metall wird mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 bei Siedehitze behandelt. Nach beendeter Lösung gibt man 25 ccm derselben Säure zum Abkühlen und Verdünnen hinzu. Sofort bringt man nun zu der lauen Lösung Wismuttetroxyd in geringem

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 121.

Überschuß, schüttelt einige Augenblicke, überzeugt sich, ob am Boden des Kolbens etwas Tetroxyd übrig geblieben ist, im entgegengesetzten Falle gibt man noch etwas hinzu, schüttelt und filtriert über ge-
glühten Asbest. Die vollkommen klare und kalte Lösung wird auf etwa 100 ccm mit kaltem Wasser verdünnt, danach setzt man einen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd mittels einer graduierten Bürette hinzu, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist, und notiert die Anzahl der verbrauchten ccm. Verf. verwendet eine Wasserstoffsperoxyd-
lösung von 12 Vol., die mit dem 20-fachen Volumen Wasser verdünnt ist, und zur Titration eine Permanganatlösung mit 1,5 g in 1 l. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1903. 6, 119.)

Mitteilungen über Handels-Cyankalium.

Von A. Whitby.

Der enorme Verbrauch von Cyankalium in der Goldindustrie hat zur Einführung neuer Darstellungsweisen Veranlassung gegeben. Verf. weist darauf hin, daß die Zusammensetzung des Cyankaliums, trotz des angegebenen Gehaltes von 98 Proz., stark schwankt. Die von ihm mitgeteilten Untersuchungsmethoden erstrecken sich auf die Bestimmung des Kaliums, Natriums, von Kohlensäure und Cyan. Man löst frisch 10 g Cyankalium in 500 ccm Wasser. Zur Carbonatbestimmung setzt man zu 50 oder 100 ccm 2—3 Tropfen Ammoniak und 10-proz. Calciumnitratlösung in geringem Überschuß, filtriert rasch und wäscht mit heißem Wasser, welches etwas Ammoniak enthält. Man glüht den Kalkniederschlag zu Oxyd und berechnet die Kohlensäure. Das Cyan wird mit Silbernitrat titriert; nur wenn Sulfide zugegen sind, schüttelt man vorher die Lösung mit Bleicarbonat und filtriert ab. Zur Bestimmung der Alkalien dampft man 50 ccm mit Salzsäure ein, wobei man meist einen rein weißen Rückstand erhält. Sind Eisen, Blei oder Kalk vorhanden, so löst man in Wasser, macht ammoniakalisch und leitet Schwefelwasserstoff ein bezw. fällt mit Ammoniumoxalat. Meist sind auch in unreinen Sorten nur Spuren vorhanden. Man dampft nochmals mit Salzsäure ab, glüht schwach und bestimmt Kalium und Natrium indirekt, Gesamt-Chlor durch Titration. Fünf Handelssorten ergaben:

	I	II	III	IV	V
Kalium	65.	30,5.	30,8.	45,6.	—
Natrium	41,0.	23,9.	22,1.	11,4.	47,5
Cyan	39,0.	33,8.	37,6.	40,4.	51,2
Kohlensäure	7,5.	3,0.	4,7.	0,3.	Spur
Unbestimmtes	5,6.	3,8.	4,8.	2,3.	1,3
KCN + NaCN	78,0.	85,6.	83,5.	94,8.	98,7

Das Handelscyankalium ist also ein Gemisch von Kalium- und Natriumcyanid, dessen Gehalt nicht auf 100 Proz. kommt. Verf. schlägt vor, entweder nur Natriumcyanid in den Handel zu bringen oder in einem Cyankalium genannten Gemisch wenigstens eine Wirksamkeit von 50 Proz. Cyan oder im Kaliumcyanid eine Maximalgrenze für Natriumcyanid zu verlangen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 333.)

Über die quantitative Bestimmung des Formaldehyds im käuflichen Formalin.

Von Carl Wällnitz.

Eine Vergleichung der vorgeschlagenen, für die Praxis annehmbaren Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds ergab folgendes: Bei dem Blank und Finkenbeinerschen Wasserstoffsperoxyd-Verfahren⁶⁾ erwies sich die angegebene Einwirkungszeit des Wasserstoffsperoxyds mit 3 bezw. 10 Min. zu kurz, sie ist am richtigsten auf 1/2 Std. zu verlängern. Bei der Romijnschen Jodmethode⁷⁾ müssen auf 5 ccm der etwa 2-proz. Formaldehydlösung mindestens 70 ccm $\frac{1}{2}$ -Jodlösung zugesetzt werden, und bis zur vollständigen Oxydation sind mindestens 10 Min. erforderlich. Beide Methoden geben dann scharfe und übereinstimmende Resultate. Die Leglersche Methode⁸⁾ ergab zwar etwas niedrigere, aber noch für praktische Zwecke brauchbare Zahlen, nur ist die Verwendung von Rosolsäure als Indikator misslich, da der Farbenumschlag nicht immer deutlich zu beobachten ist. — Die von einer Formalinfabrik der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie mitgeteilte „Urotropinmethode“ besteht in folgendem: 5 ccm der Formaldehydlösung werden mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Ammoniak in geschlossenem Gefäß 15 Min. bei 50° C. oder 2—3 Std. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf bei gewöhnlicher Temperatur mit $\frac{1}{2}$ -Säure zurücktitriert. Die verbrauchten ccm Ammoniak mit 9 multipliziert geben die Volumprocente Formaldehyd. Dieses Verfahren liefert um etwa 0,4 Proz. niedrigere Werte als die beiden ersten Methoden, und auch hier ist der Farbenumschlag nicht scharf. — Die von Trillat⁹⁾ als gewichtsanalytisches Verfahren publizierte, von Klar¹⁰⁾ in ein maßanalytisches umgewandelte Anhydro-Formaldehyd-Anilin-Methode verlangt absolut reines Anilin und weist im übrigen auch den Übelstand der beiden letzten Methoden auf, unscharfen Farbenumschlag beim Titrieren mit Kongorot, gibt aber mit dem Blank-Finkenbeinerschen und Romijnschen Zahlen übereinstimmende Zahlen. Nach der Vaninoschen Silbermethode¹¹⁾ werden zu niedrige Werte erhalten. Das kürzlich von Schiff¹²⁾ veröffentlichte

Verfahren ist ebenfalls brauchbar, wenn man unter Einhaltung aller sonstigen Bedingungen dem Gemische aus der Salmiak- bezw. Ammoniumsulfatlösung und dem Formaldehyd unmittelbar 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Kalilauge, also einen Überschuß, hinzusetzt und das Ganze vor dem Rücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure entweder 3 Std. bei gewöhnlicher Temperatur oder 1 1/2 Std. bei 50° C. stehen läßt, aber auch hier ist der Farbenumschlag mit Lackmus unscharf. Am empfehlenswertesten sind das Blank-Finkenbeinersche und das Romijnsche Verfahren unter Beobachtung der angegebenen Abänderungen. (D. Gerberztg. 1903. 46, No. 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12.)

Zur Prüfung auf freie Mineralsäure in Milchsäure.

Von Alois Wünsch.

In einer früheren Abhandlung¹³⁾ war vom Verf. irrtümlich die Rotfärbung einer technischen Milchsäure mit Methylorange als Beweis für die Anwesenheit von Mineralsäure angegeben worden, während Milchsäure selbst schon diese Reaktion geben kann. Zur Prüfung einer technischen Milchsäure auf Mineralsäure ist die folgende Methode von O. Eberhard anzuwenden: 1 T. Milchsäure wird mit 5 T. 95-proz. Alkohol im Reagensglase durchgeschüttelt. Nach 1/4-stünd. Stehen filtriert man etwa 5—10 ccm ab und setzt zu dem klaren Filtrat einige Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten 10-proz. Lösung von Chlorcalcium. Eine schnell eintretende Trübung zeigt freie Schwefelsäure an. (D. Gerber-Ztg. 1903. 46, No. 11.)

Die quantitative Bestimmung der β -Oxybuttersäure im Harne.

Von E. Darmstädter.

Von allen bis jetzt bekannten Methoden zur Bestimmung der β -Oxybuttersäure wird keine den Anforderungen gerecht, die man an sie stellen muß. Verf. bemühte sich daher, eine Bestimmungsmethode zu finden, die bei großer Genauigkeit so einfach ist, daß sie ohne große Hilfsmittel von jedem Arzte ausgeführt werden kann. Nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen hat er folgendes Verfahren befolgt: 100 ccm des zu untersuchenden Harnes werden mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 150—200 ccm Schwefelsäure von 50—55 Proz. Gehalt an H_2SO_4 in einen Kolben von 1 l Inhalt gespült, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Dieser ist mit einem gebogenen Glasrohr mit Kühler und einem Tropftrichter versehen. Man erhitzt nun anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme, um das Aufschäumen der Flüssigkeit zu vermeiden, dann kräftig und läßt aus dem Tropftrichter in dem Maße Wasser zutropfen, wie dieses abdestilliert. Man erhitzt so lange, bis etwa 300—350 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, was in 2—2 1/2 Std. geschehen ist. Das Destillat wird 2—3 mal mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Man erhitzt nun einige Minuten auf dem Sandbade auf 160°, um etwa entstandene Fettsäuren zu vertreiben, löst nach dem Erkalten in 50 ccm Wasser, filtriert von ungelösten Substanzen ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Man titriert nun die wässrige Lösung der Crotonsäure mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, mit Phenolphthalein als Indikator. 100 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH entsprechen 0,86 g Crotonsäure. Crotonsäure mal 1,21 = Oxybuttersäure. Zahlreiche Versuche zeigen, daß diese Methode in allen Fällen sehr gute Resultate gibt. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 355.)

Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren.

Von Aristides Kanitz.

Die Versuche wurden mit ganz reinen Präparaten von Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure ausgeführt unter Verwendung von $\frac{1}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthalein (alkoholische Lösung 1:30) als Indikator. Verf. fand, daß man bei der Titration nur dann mit der Berechnung ganz übereinstimmende Resultate erhält, wenn sich die gebildete Seife in einer mindestens 40-proz. alkoholischen Lösung befindet, d. h. in einer solchen, in der die Seife nicht hydrolysiert ist, was bekanntlich in wässrigen Lösungen der Fall ist. Es genügt übrigens schon von Amylalkohol die relativ kleine Menge, welche in einer etwa 15-proz. wässrig-alkoholischen Lösung löslich ist, um die Hydrolyse völlig aufzuheben. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 400.)

Filterapparat unter Luftabschluß.

Von M. S.

Verf. empfiehlt ein Filtriergestell von Licinski, das ermöglicht, zuckerhaltige Flüssigkeiten, namentlich alkoholische, zu filtrieren, ohne daß sie mit Luft in Berührung kommen oder verdunsten. (D. Zuckerind. 1903. 28, 419.)

Der kleine Apparat kann als praktisch brauchbar bezeichnet werden, bietet aber nichts Neues.

Verbessertes Stammersches Farbenmaß.

Von Gröger.

Verf. hat diesen Apparat einfach und handlich gemacht, indem er die Farbengläser durch einen Farbenkeil (ähnlich wie an einem Polariometer) ersetzte. Durch vergleichende Beobachtungen zeigt sich so z. B., daß die Höhen der Temperatur mit der Zuckerzerstörung beim Verdampfen und Verkochen annähernd parallel verlaufen, wobei aber auch die Versuchsdauer und die Temperatur der Heizflächen von großem Einflusse sind. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1903. 32, 62.)

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 333.

⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1898. 31, 2979. ¹⁰⁾ Pharm. Ztg. 1895. 40, 548.

⁷⁾ Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 18. ¹¹⁾ Ztschr. anal. Chem. 1901. 40, 720.

⁸⁾ D. chem. Ges. Ber. 1883. 16, 1333. ¹²⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 14.

⁹⁾ Compt. rend. 1893. 116, 891.

Stiepels analytisches Diffusionsverfahren.

Von Herrmann.

Verf. suchte durch Vergleichsversuche mit Krauses Verfahren festzustellen, ob das Stiepelsche auch für den besonderen (vom Erfinder nicht in Betracht gezogenen) Fall brauchbar sei, daß grob gehackter Rübenbrei angewendet wird, wie ihn die üblichen Laboratoriumsapparate zumeist liefern; er fand, daß dies nicht der Fall ist. (Centrabl. Zuckerind. 1903. 11, 577.) λ

Spezifische Gewichte der Zuckerlösungen.

Von Buisson.

Verf. hat die Tafeln der k. Normaleichungs-Kommission von 1,001 bis 1,401 für französische Verhältnisse umgerechnet, so daß sie die Dichten $^{15}/_{16}^{\circ}$, die spez. Gewichte $^{15}/_{4}^{\circ}$ und $^{20}/_{4}^{\circ}$ (im Vakuum) und die g Zucker in 100 ccm und 100 g Lösung angeben; Korrektur-Tabellen ermöglichen die Umrechnung der Werte für $t=10$ bis 22° auf $t=15^{\circ}$, sowie $t=15$ bis 30° auf $t=20^{\circ}$. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 811.) λ

Stabilitätsprüfungen für Nitrocellulose und Nitrocellulose-Pulver. Von Albert P. Sy. (Journ. Franklin Institute 1903. 155, 161.)

5. Nahrungsmittelchemie.**Die Bestimmung von Senföl.**

Von A. Schlicht.

Verf., der über den vorliegenden Gegenstand verschiedentlich gearbeitet hat, macht unter Bezugnahme auf die in den „Vereinbarungen“ enthaltene ungenügende Vorschrift auf folgendes aufmerksam. Er hält es für nötig, daß die Senföilentwicklung entweder in der Weise vorgenommen wird, daß man das zu untersuchende Samenpulver (25 g, bei starker Senföilentwicklung auch weniger) zunächst mit Wasser 4 Std. bei Zimmertemperatur digeriert, dann die Masse zum Sieden bringt und sie ungefähr 15 Min. darin erhält. Nach völligem Abkühlen setze man Myrosinlösung zu und lasse diese, ohne zu erwärmen, 16 Std. einwirken. Oder man digeriere den gepulverten Samen mit 300 ccm Wasser, in welchem 0,5 g Weinsäure gelöst ist, 16 Std. bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen wird der Entwicklungskolben von vornherein mit den alkalische Permanganatlösung enthaltenden Vorlagen verbunden. Nach dem Digerieren wird in beiden Fällen unter Vermeidung jeglicher Kühlung möglichst viel aus dem Entwicklungskolben abdestilliert. Die Bestimmung der bei der Oxydation des Senföles entstandenen Schwefelsäure erfolgt dann nach der in den „Vereinbarungen“ beschriebenen oder einer anderen Methode. (Ztschr. öff. Chem. 1903. 9, 37.) β

Kalorimetrische Milchuntersuchungen.

Von Arthur Schloßmann.

Da wir nur über wenige Angaben in der Literatur verfügen, aus denen zu ersehen ist, daß Frauenmilch direkt im Kalorimeter verbrannt wurde, so untersuchte Verf. 19 verschiedene Milchproben in dieser Richtung. Aus den mitgeteilten Zahlen ersieht man, welche ganz gewaltige Unterschiede im Brennwert der einzelnen Milchproben auftreten. Während das Maximum 876 Kal. beträgt, ist das Minimum 567. Der Grund für die großen Schwankungen im Brennwert verschiedener Frauenmilchproben liegt ohne weiteres auf der Hand, er ist bedingt durch die großen Unterschiede, die der Fettgehalt zeigt, und durch das Überwiegen der im Fett zur Verfügung gestellten Kalorien im Vergleich zu den aus Eiweiß und Zucker stammenden. Ferner hat Verf. nachgewiesen, daß man jederzeit aus einer Analyse der Frauenmilch deren Brennwert berechnen kann. Man braucht nur die für jedes Gramm Fett gefundene Zahl mit 9,392, die für Milchzucker mit 3,862 und die für 1 g Stickstoff mit 41,67 zu multiplizieren, und die Summe gibt den Kaloriengehalt. — Zum Schlusse hat Verf. noch die Brennwertbestimmungen in der Milch einiger Haustiere vorgenommen und sie mit den berechneten Werten verglichen. Diese Beispiele zeigen, daß man unter Zugrundelegung der von dem Verf. für die einzelnen Bestandteile der verschiedenen Milcharten angegebenen Grundzahlen jederzeit den Brennwert jeder Milch berechnen kann. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 337.) ω

Hefeextrakte.

Von Heinrich Zellner.

Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Präparate Siris, Ovos und Wuk werden beschrieben. Sie stimmen im großen Ganzen nahe überein. Rein äußerlich können sie wohl als Ersatzmittel der Fleischextrakte dienen, da der Geschmack (von daraus bereiteter Bouillon ganz gut, wenn auch anders als bei dem Fleischextrakt ist. Ob freilich gerade die wertvollen Bestandteile des Fleischextraktes auch in den Hefeextrakten vorhanden sind, muß erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Physiologisch kann die Verwendung der Hefeextrakte wegen des hohen Gehaltes an Nucleinstoffen vielleicht zu Bedenken Anlaß geben, Versuche hierüber stehen noch aus. Jedenfalls ist es unberechtigt, die Präparate als solche von hohem Nährwert anzupreisen, nachdem diese irrige Auffassung für die Fleischextrakte beiseitigt ist. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 461.) sp

7. Pharmazie. Pharmakognosie.**Aluminiumacetatlösung.**

Von H. Lickfeld.

Ein klares, haltbares Präparat erhält man nach dem Verf. folgendermaßen: Aluminiumsulfat wird in der doppelten Menge Wasser gelöst, durch Filterbrei klar filtriert und das Filtrat auf das spez. Gew. 1,140 verdünnt. Zu 100 T. dieser Lösung gibt man 36 T. verdünnte (30-proz.) Essigsäure, 20 T. Wasser und dann unter beständigem Umrühren 13 T. Calciumcarbonat. Dann läßt man unter wiederholtem Umrühren 24 Std. stehen, seiht durch, preßt den Niederschlag, filtriert und stellt das spez. Gewicht auf 1,046 ein. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 168.) s

Zur Chemie der Sauerstoff-Chloroform-Narkose.**Erleidet das Chloroform durch das Hindurchleiten von Sauerstoff im Apparate Dr. Roth-Dräger (erstes Modell) eine Zersetzung?**

Von Roth.

Das betreffende Modell ist für die praktische Anwendung durch ein anderes ersetzt worden. Doch will Verf. auch die für jenes geltenden Bemängelungen, besonders von Falk, nicht unwiderlegt lassen. Die von diesem angegebenen Veränderungen konnten in keinem Falle nachgewiesen werden, und es scheint, daß Falk nicht den Originalapparat oder unreinen Sauerstoff benutzt hat. Verf. veröffentlicht die Befunde von 3 Chemikern. Einer fand alles unverändert, ein zweiter geringe Bleichwirkung, die auf Ozongehalt des verwendeten Sauerstoffgases zurückgeführt wird, der dritte Erniedrigung des Siedepunktes und Erhöhung des spezifischen Gewichtes, aber innerhalb der vom Arzneibuch (*leider! D. Ref.*) zugelassenen Grenzwerte und „ins Saure spielende“ Reaktion, die auf Kohlensäuregehalt des durchgeleiteten Sauerstoffs beruhen dürfte. — Auch in den abgehenden Gasen konnten keine Zersetzungsprodukte des Chloroforms nachgewiesen werden. Verf. selbst hat niemals Veränderungen nachweisen können und in der Praxis mit seinem Apparate sehr gute Erfolge erzielt. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 168.) sp

Zur Prüfung der Carbonsäure.

Von E. Eger.

Verf. wendet sich gegen den vom D. A.-B. verlangten Schmelzpunkt $40-42^{\circ}$. Es gäbe kein noch so reines Phenol, dessen Erstarrungspunkt höher als bei $40,9^{\circ}$ liege, und der Schmelzpunkt wäre höchstens $1/10$ Grad höher. Der Schmelzpunkt dürfe also höchstens auf 41° gesetzt werden bzw. $39-41^{\circ}$. Die Prüfung der verflüssigten Carbonsäure wäre dann so zu fassen: 10 ccm sollen bei 15° durch Zusatz von 2,3 ccm Wasser nicht getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von 8-10 Tropfen Wasser. Diese trübe Mischung soll auf Zusatz von nicht weniger als 115 und nicht mehr als 135 ccm Wasser eine klare Lösung geben. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 210.) s

Über Dorschtran.

Von Wolff.

Die enorme Preissteigerung des officinellen Trans läßt Verfälschungen erwarten. Läßt man zu 15 Tropfen Tran in einer möglichst flachen Porzellanschale 3 Tropfen reine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50 zufließen, so zeigt reiner Dorschtran an den Berührungsstellen rote Streifen, die bald feurigrot werden, dann nach kurzer Zeit und einigem Umschwenken in eine zitronengelbe Farbe übergehen, die auch die ganze Mischung annimmt. Seefischtran von *Gadus carbmaris* zeigt blaue Streifen; die Mischung nimmt nach dem Umschwenken eine braune Farbe an, die erst nach 2-3 Std. in eine zitronengelbe übergeht. Japan- oder Haifischtran verhält sich dem Seefischtran ähnlich, nur daß neben den blauen auch rote Streifen zu erkennen sind. Robbentran verändert sich anfangs nicht; erst nach einiger Zeit wird die Mischung braun. Bis zu 25 Proz. kann man andere Transorten an der Hand dieser Reaktion erkennen. Weitere Anhaltspunkte müssen dann eventuell die Jod- und Verseifungszahl geben. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 235.) s

Untersuchungen**über die Beschaffenheit käuflicher Filix-Rhizome und -Extrakte.**

Von O. Penndorf.

Verf. kommt zum Schlusse seiner ausführlichen Untersuchungen zu dem Ergebnisse, daß zweifellos die Filixsäure der hauptsächlichste Träger der Filixwirkung ist. Deshalb könnten außer den Rhizomen von *Aspidium Filix mas* auch andere zugelassen werden, welche Filixsäure in gleicher Menge enthalten, wie *Athyrium Filix femina*, *Aspidium spinulosum*, vorausgesetzt, daß sie daneben keine schädlichen Stoffe enthalten. — Daß die Wirkung des Filixextraktes mit der Zeit abnimmt, liegt daran, daß sich die Filixsäure krystallinisch ausscheidet, in welcher Form sie dann unwirksam ist. Fette Öle erhöhen die Wirksamkeit des Extraktes, weil sie lösend auf die Filixsäure einwirken. Es ist dringend geboten, das *Extractum Filicis* des Arzneibuches auf einen bestimmten Gehalt an Filixsäure einzustellen, da derselbe in den käuflichen Präparaten ganz gewaltig schwankt. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 166, 173, 181.) s

Hemalboloids.

Von J. Herb.

Ein amerikanisches Geheimmittel, welches mit großer Reklame angepriesen wird. Es bildet eine braune, etwas süßlich zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit und erwies sich als eine aromatisierte alkalische 1-proz. Lösung von Eisenpeptonat. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 202.) s

Cativo-Balsam.

Von G. Weigel.

Dieser Harzbalsam ist vor kurzem als zähe, harzige Masse aus Kolumbien eingeführt. Er stammt von *Prioria copaifera*, welcher Baum in den sumpfigen Landstrichen längs der Panama-Eisenbahnlinie vorkommt und eine Höhe von etwa 30 m erreicht und den Cäsalpiniaceen angehört. Der Harzbalsam dürfte bei seiner stark klebrigen Beschaffenheit vielleicht ein Ersatzmittel für Terpentin bei der Leim- (Fliegenleim usw.) Bereitung abgeben oder infolge seines hohen Gehaltes an verseifbaren Bestandteilen vielleicht auch zur Herstellung von Harzseife bezw. als Bindemittel in der Papier- und Stuckbranche Beachtung finden. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 147.) s

Einige Bemerkungen zu**R. Sadebeck: Über die südamerikanischen Piassave-Arten.**

Von T. F. Hanausek.

Verf. hat die erst 1902 von Sadebeck nachgewiesene Tatsache, daß die *Bahia-Piassave* von *Attalea funifera* Mart., die *Para-Piassave* dagegen von *Leopoldina Piaçaba* Wall. abstamme, bereits 1894 in der „Chemiker-Zeitung“¹⁴⁾ als Vermutung hingestellt, wovon Sadebeck keine Notiz genommen habe. Zum Schlusse folgen Bemerkungen zu der von letzterem an Wiesners „Rohstoffen“ in dieser und der die Abstammung des Kittul betreffenden Frage geübten Kritik. (D. botan. Ges. Ber. 1903. 21, 83.) v

Lysol und Lykresol. Von Seyd. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 167.)

Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes in Eisenoxychloridflüssigkeiten. Von Jungclaufen. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 168.)

Kritische Bemerkungen zur Pharmacopoea helvetica. Von W. Wobbe. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 121.)

Zur Prüfung von chirurgischem Nähmaterial. Von C. Stich. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 224.)

Tropfenfänger für Ölfaschen. Von E. Benoit. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 225.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.**Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Pflanzen.**

Von A. Wieler.

Verf. setzt in dieser Mitteilung seine Untersuchungen über Rauchschäden, und zwar über die physiologische Natur der Schädigung fort. Es zeigte sich, daß bei allen Versuchspflanzen die Assimilation unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd herabgemindert wird. Die verschiedenen Pflanzen sind hierbei von verschiedener Empfindlichkeit. Noch sehr starke Verdünnungen sind imstande, eine Wirkung auf die Chloroplasten auszuüben (so z. B. bei einer sehr empfindlichen Fichte eine Konzentration von 1:337 700, d. h. 1 Vol.-T. SO₂:337 700 Vol.-T. Luft). Auch nach Aufhören der schädigenden Wirkung ist noch für einige Tage eine Assimilationsverminderung bemerkbar. Die schädliche Einwirkung (d. h. die unterdrückte bezw. herabgesetzte Assimilation) tritt nicht durch Schließen der Spaltöffnungen, wodurch eine verminderte Zufuhr von Kohlensäure bedingt wäre, ein, sondern es findet eine direkte Beeinflussung (d. h. Inaktivierung) der Chloroplasten durch die Säure statt. In der Natur findet dies häufig in einer um einige Monate verfrühten, herbstlichen Verfärbung der Blätter ihren Ausdruck. Die ältere Annahme v. Schröders, daß die Einwirkung schwefliger Säure in einer Herabdrückung der Wasseraufnahme besteht, ist irrig. Eine Beeinflussung dieser findet nicht statt, wenn mit Säurekonzentrationen experimentiert wird, welche die Blätter gar nicht oder nicht direkt schädigen; v. Schröder hat mit viel zu hohen Konzentrationen gearbeitet. (D. botan. Ges. Ber. 1902. 20, 556.) v

Einige stoffliche Einflüsse auf die Kohlensäureassimilation bei submersen Pflanzen.

Von Octave Treboux.

Lösungen neutraler Salze wirken auf die Assimilation herabsetzend, zum Teil durch die aus der osmotischen Wirkung auf die Zelle folgenden Verminderung des normalen Wassergehaltes. Verschiedene Schwermetallsalze (wie CoSO₄, ZnSO₄, CuSO₄), ferner Alkaloide und Anästhetica, die in geringeren Konzentrationen das Wachstum und die Atmung steigern, wirken auf die Assimilation nicht im gleichen Sinne ein. Kohlensäure und verschiedene anorganische (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ usw.) und organische Säuren (Oxalsäure, Zitronensäure usw.) wirken im direkten Verhältnisse zu ihrer Menge steigernd auf die Assimilationstätigkeit des Chlorophyllapparates ein. Weder im Dunkeln, noch im Lichte wird aus dargebotenem Formaldehyd Stärke gebildet. Damit soll nicht gesagt sein, daß im Assimilationsprozesse Formaldehyd überhaupt nicht gebildet

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 1894. 18, 1419.

wird, es wird aber hierdurch die Ansicht, nach welcher der Assimilationsvorgang einfach nur die Bildung von Formaldehyd aus CO₂ und H₂O und die Kondensation dieser zu Kohlenhydraten umfaßt, in Frage gestellt. (Flora oder allgem. botan. Ztg. 1903. 92, 49.) v

Über Tyrosinabbau in Keimpflanzen.

Von R. Bertel.

Es gelang dem Verf. (was E. Schulze und Wasiliew vergebens versucht hatten), in Keimlingen von *Lupinus albus* Tyrosin nachzuweisen, wo es als Spaltungsprodukt bei der tryptischen Eiweißhydrolyse entsteht. Der Nachweis gelang bei Sauerstoffentziehung und in der Narkose (Injektion unter Wasser mit der Wasserstrahl-Luftpumpe und Anwendung von Chloroformwasser, Chloroformdampf, Benzol, Toluol, Alkohol, Äther, Natriumbisulfid 5-proz.). Es erfolgte unter diesen Bedingungen sehr reichliche Abscheidung von Tyrosin-Sphäriten. Das Tyrosin wandert in die Wurzel hinab und wird zum Teil schon in den oberen Wurzelteilen zu Homogentisinsäure oxydiert. Dasselbe gilt für den Vegetationspunkt des jungen Sprosses. Die Homogentisinsäurebildung verläuft unter Sauerstoffaufnahme und CO₂-Abgabe und ist somit als Atmungsprozeß aufzufassen. In der Wurzelspitze wird die genannte Säure weiter oxydiert. (D. botan. Ges. Ber. 1902. 20, 454.) v

Versuche über die Zersetzung und Wiedererzeugung der Eiweißkörper in den Pflanzen.

Von Gabrielle Balicka-Iwanowska.

Die Versuche, welche von der Verf. unternommen worden sind, verfolgten den Zweck, nachstehende 3 Fragen durch Analysenzahlen zu beantworten, nämlich: 1. Ist Asparagin in seiner überwiegenden Menge in Wirklichkeit gar kein unmittelbares Produkt der Zersetzung von Eiweißkörpern, sondern bildet es sich später nur auf Kosten der wirklich vorhandenen Produkte dieser Zersetzung? 2. Spielen Mineralsalze eine gewisse Rolle bei der Wiedererzeugung der Eiweißkörper auf Kosten der Produkte ihrer Zersetzung mitten in der Pflanzenzelle, und welche unter ihnen spielen die Hauptrolle? 3. Schließt man Assimilation aus, ist dann die Anhäufung des Asparagins in den Pflanzen dieselbe im Lichte wie im Dunkeln, oder vielmehr, übt das Licht bei Ausschluß der Assimilation einen gewissen Einfluß auf diese Anhäufung aus? — Nach den angestellten Versuchen ist das Asparagin, welches sich im Verlauf der Zersetzung von Eiweißkörpern bildet, ein sekundäres Produkt, indem Amidosäuren und Hexonbasen primäre Produkte sind. Mineralsalze üben einen gewissen Einfluß auf die Wiedererzeugung des Eiweißes auf Kosten der Produkte seiner Zersetzung aus. Der Mangel an Calcium ist die wichtigste Ursache, welche die Abnahme der erzeugten Eiweißmenge beeinflusst. Schließlich übt die Assimilation einen Einfluß auf die Wiedererzeugung der Eiweißkörper aus, jedoch scheint auch das Licht eine direkte Wirkung in dieser Beziehung zu haben. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1903, 9.) v

Zur Nomenklatur der Enzyme.

Von Edmund O. von Lippmann.

Da die Nomenklatur der Enzyme immer noch eine recht verworrene ist, so schlägt Verf. vor, deren Namen (soweit nicht, wie z. B. bei Invertin, Emulsin, Myrosin, Zymase und dergl. eine Veränderung vorerst erübrigt) aus zwei Worten zusammensetzen, deren erstes das vom Enzyme angegriffene Substrat benennt, während das zweite auf die vom Enzym als ausschließliches oder doch als wesentliches Produkt abgeschiedene Substanz hinweist. Es wären also z. B. nachstehende, teils schon isolierte, teils nur vermutete Enzyme, wie folgt, zu bezeichnen: mit

Amylo-Glykase	ein Enzym, das aus Stärke ergibt:	<i>d</i> -Glykose,
Amylo-Maltase	„ „ „ „ „ „	Maltose,
Amylo-Dextrinase	„ „ „ „ „ „	Dextrine,
Dextrino-Glykase	„ „ „ „ Dextrin	<i>d</i> -Glykose,
Dextrino-Maltase	„ „ „ „	Maltose,
Cellulo-Glykase	„ „ „ „ Cellulose	<i>d</i> -Glykose,
Malto-Glykase	„ „ „ „ Maltose	<i>d</i> -Glykose,
Trehalo-Glykase	„ „ „ „ Trehalose	<i>d</i> -Glykose,
Lacto-Glykase	„ „ „ „ Lactose	<i>d</i> -Glykose (u. <i>d</i> -Galaktose),
Melibio-Glykase	„ „ „ „ Melibiose	<i>d</i> -Glykose (u. <i>d</i> -Galaktose),
Raffino-Melibiose	„ „ „ „ Raffinose	Melibiose (u. <i>d</i> -Fructose),
Melecito-Turanase	„ „ „ „ Melecitose	Turanose (u. <i>d</i> -Glykose),
Stachyo-Galaktase	„ „ „ „ Stachyose	Galaktose (u. a. Monosen?)
Raffino-Glykase	„ „ „ „ Raffinose	Glykose, Fructose und Galaktose,
Melecito-Glykase	„ „ „ „ Melecitose	3 Mol. <i>d</i> -Glykose,
Carubino-Mannase	„ „ „ „ Carubin	<i>d</i> -Mannose,
Inulo-Fructose	„ „ „ „ Inulin	<i>d</i> -Fructose,
Pektino-Galaktase	„ „ „ „ Pektin	<i>d</i> -Galaktose (u. a. Monosen)
Rutino-Rhamnose	„ „ „ „ Rutin	Rhamnose.

In analoger Weise könnte man z. B. die Namen der fettspaltenden Enzyme derart bilden, daß die Bezeichnung des gespaltenen Fettes mit „Glycerase“ kombiniert wird usf. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 331.) β

Über das Vorkommen des Uracils im Tierkörper.

Von A. Kossel und H. Steudel.

Nachdem A. Kossel und A. Neumann aus der Nucleinsäure noch eine Base, das Cytosin, erhalten haben, muß die Auffindung der einfachen Pyrimidinderivate (Uracil, Cytosin) unseren Anschauungen über die Entstehung der Purinbasen und besonders der Harnsäure eine neue

Richtung geben. Das Uracil und das Cytosin stehen der Harnsäure so nahe, daß sich die Auffassung dieser Verbindungen als gemeinsamer synthetischer Vorstufen der Harnsäure einerseits und der Nucleinbasen andererseits kaum abweisen läßt. Daß eine Synthese der Purinderivate im Tierkörper stattfindet, ist durch die Untersuchungen früherer Autoren bereits nachgewiesen. Die nächste Aufgabe ist die Entscheidung der Frage, ob das Vorkommen des Uracils nur auf die Hefezelle beschränkt ist, oder ob ihm eine allgemeinere Verbreitung im Tierkörper zukommt. Die Verf. haben gefunden, daß das Uracil bei der Zersetzung der Thymusnucleinsäure entsteht. Auch aus den Testikeln des Herings konnte das Uracil dargestellt werden, so daß es keinem Zweifel unterliegt, daß das Uracil zu den im Tierkörper weit verbreiteten Substanzen gehört. Es fragt sich jedoch, ob es direkt bei der hydrolytischen Spaltung der Nucleinstoffe entsteht oder erst aus dem Cytosin hervorgeht. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 37, 245.) ω

Zur Kenntnis der peptischen Verdauung des Leims.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von W. Scheermesser.

Auf Veranlassung von Prof. Siegfried unternahm es Verf., mit Hilfe der von ihm beschriebenen Eisenmethode ein neues Pepton aus dem Leime durch peptische Verdauung darzustellen und zu untersuchen. Er erhielt ein schneeweißes Pepton, aus dessen Zusammensetzung sich die Formel $C_{23}H_{39}N_7O_{10}$ berechnet. Das neue Pepton ist, auf die einfache Formel bezogen, eine einbasische Säure; mit der weiteren Untersuchung ist Verf. noch beschäftigt. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 37, 363.) ω

Über die jodbindende Gruppe der Proteinstoffe.

Von A. Oswald.

Casein und Glutin wurden in früher geschilderter Weise jodiert; es resultierten Jodcasein mit 11,43—13,45 Proz. Jod und Jodglutin mit 1,34—2,00 Proz. Jod. Das Glutin gab keine oder nur minimale Millonsche Reaktion, das Jodaufnahmevermögen kann also nicht auf die Tyrosin-Gruppe zurückgeführt werden. Dagegen steht das Vorhandensein und die geringe Größe mit den über das Auftreten von Phenylalanin bei Spaltung des Glutins vorliegenden Erfahrungen in Einklang. Auf diese oder eine ähnliche Gruppe weisen auch weitere Versuche mit den tryptischen Spaltungsprodukten von Eiweiß hin. In allen Fällen scheint aber das Jod in aromatische Gruppen einzutreten. (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* 1903. 3, 514.) ω

Untersuchungen über den menschlichen Schweiß.

Von L. Brieger und G. Diesselhorst.

I. Zur Kryoskopie des Schweißes. Es ergab sich bei 50 Bestimmungen

	Maximum	Minimum	Mittel
Gefrierpunktserniedrigung	0,002°	0,322°	0,608°
Kochsalzgehalt	1,35 Proz.	0,29 Proz.	0,707 Proz.

Viel geringer sind die Schwankungen des verbleibenden Restes, wenn man die dem Kochsalzgehalte entsprechende Erniedrigung in Abzug bringt. Dieser physiologisch vielleicht besonders bedeutungsvolle Wert beträgt im Mittel bei Gesunden 0,150°, bei Rheumatikern 0,214°, bei Neurasthenikern 0,170°, bei chronischer Nephritis, die durch das Schwitzen günstig beeinflusst wurde, 0,244°, bei einer anderen diesem Einfluß nicht zugänglichen 0,332°, bei Hyperidrosis 0,178°. Die zuletzt abgedruckten Schweißtropfen zeigten regelmäßig Gefrierpunktserniedrigung und Kochsalzgehalt höher als die ersten Partien. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 167.) ω

Immunität und Narkose.

Von J. J. Snel.

Die Lunge dient nur wenigen Bakterien als Eingangspforte, die meisten, u. a. Milzbrand, werden darin abgetötet. Versuche mit Meer-schweinchen zeigten nun, daß dieselben der Infektion auf diesem Wege erliegen, wenn sie narkotisiert werden. Die Bakterien werden, besonders durch die gasförmigen Narkotika, eher abgeschwächt als in ihrer Virulenz gestärkt. Es muß also das bakterizide Vermögen der Lunge geschädigt werden. So dürfte sich auch das häufige Vorkommen von Pneumonien im Gefolge langdauernder Narkosen beim Menschen erklären, und es ergibt sich die Notwendigkeit, vor der Narkose Mund- und Rachenhöhle zu desinfizieren. (*Berl. klin. Wochenschr.* 1903. 40, 212.) ω

Über den Wert der Rieglerschen

Acetessigsäurereaktion im Harn von Diabetikern.

Von Voltolini.

Die Reaktion beruht auf dem Eintreten einer angeblich je nach dem Gehalte an Acetessigsäure mehr oder weniger intensiven Rosafärbung nach Zusatz von 5—10 Tropfen konz. Schwefelsäure und einigen ccm 6-proz. Jodsäurelösung zu 15 ccm Harn. Um Verwechslung mit ausgeschiedenem Jod vorzubeugen, soll die Flüssigkeit mit den bekannten Lösungsmitteln für dieses geschüttelt werden und dabei ihre Farbe behalten. Verf. fand nach diesem Verfahren bei einem sicher an Acetessigsäure reichen Diabetikerharn nur sehr schwache Färbung, die auch nach Zusatz von Formalin noch eintrat, während doch dieses die Acet-

essigsäure im Harn schnell zerstört. Ferner tritt die Reaktion in sonst normalen Harnen auf, in denen Salicylsäure, Aspirin oder namentlich Antipyrin ausgeschieden werden. Die Rieglersche Deutung ist also falsch. (*Ztschr. klin. Med.* 1903. 48, 336.) ω

Einwirkung von Chinasäure auf Harnsäure- und Hippursäureausscheidung.

Von Frz. Hupfer.

Da über die obige Frage die Ansichten immer noch geteilt sind, so stellte Verf. Stoffwechselversuche an sich selbst an; ehe er die Ausführung dieser unternahm, prüfte er die verschiedenen Harnsäurebestimmungen auf ihre Genauigkeit und vor allem auf die Raschheit ihrer Ausführung ohne hierdurch gleichzeitig beeinträchtigte Resultate. Er fand, daß die Folinsche Methode bei Beobachtung einiger Details, die Anlaß zu kleinen Fehlerquellen geben können, sehr brauchbare Resultate liefert, speziell, wenn es sich darum handelt, vergleichende Werte zu erhalten. Ferner stellte Verf. fest, daß die bei der Blumenthalschen Hippursäurebestimmung erhaltenen Resultate nicht völlig einwandfrei sind, es bleibt daher vorläufig die Bunge-Schmiedebergsche Bestimmung, wenn sie auch unvollkommene Resultate liefert, als die beste bestehen. Auch die durch diese Methode erhaltene Hippursäure prüfte Verf. auf ihre Einheitlichkeit durch Darstellung der Silbersalze und Analyse derselben. Die vom Verf. erhaltenen Resultate stimmen mit den von Förster erzielten vollkommen überein; am Chinatage war keine andere Schwankung wie unter normalen Verhältnissen zu verzeichnen, und da mehr als 20 oder gar 25 g Chinasäure vom Organismus ohne bedeutende Darmreizungen gar nicht ertragen werden können, so darf wohl der Chinasäure und den chinasäuren Salzen eine pharmakologische Beeinflussung der Harnsäureausscheidung definitiv abgesprochen werden, und damit fällt auch die letzte Stütze der Theorie des Antagonismus von Hippursäure und Harnsäure. Durch diese Befunde ist aber auch der klinische Wert der chinasäuren Präparate wie Urosin, Urol, Ursal, Sidonal, Chinatropin, Uropherin, Uropherinbenzoat, Urotropinsalicylat usw., stark in Zweifel gezogen; sollte sich in der Praxis die indirekte Heilwirkung dieser Präparate bei Gicht dennoch bewähren, so müßten hier ganz andere Momente mitspielen als die jenen zugeschriebenen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 37, 302.) ω

Über eine neue Klasse von Schlafmitteln.

Von Emil Fischer und J. v. Mering.

Bei mehreren der bisher bekannten Schlafmittel findet sich um ein Kohlenstoffatom eine Anzahl von Substituenten herumgelagert, unter denen namentlich die Bedeutung der Alkyle hervortritt. Ähnliches beobachteten die Verf. bei einer Anzahl von Harnstoffderivaten, die durch Verbesserung der Darstellungsmethoden verhältnismäßig leicht zugänglich wurden. Diese leiten sich teils von Dialkyllessigsäure $(C_2H_5)_2CH.CO_2H$ ab, teils sind sie Abkömmlinge der Dialkylmalonsäure mit zyklischer Natur des stickstoffhaltigen Teiles, z. B. Diäthylmalonylharnstoff $C_2H_5 > C < \begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix} > CO$. Es wurden an Hunden Versuche mit 27 Verbindungen, Dialkylsäuren, deren Amid, Harnstoffderivaten usw., angestellt, deren Hauptresultate für die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung die folgenden sind: Säuren und Amide sind wirkungslos, es ist die Harnstoffgruppe erforderlich, um Schlafwirkung zu bedingen. Sie genügt aber nicht allein, muß vielmehr mit einem Reste kombiniert sein, der mehrere kohlenstoffreiche Alkyle enthält. Bei zyklischer Anordnung der Harnstoffgruppe ist die Wirkung ungleich stärker. Weiter ist in den einzelnen Reihen die Natur des Alkyls wesentlich. Der Höhepunkt der Wirkung findet sich bei den Dipropylverbindungen, dann nimmt sie mit steigendem Kohlenstoffgehalte wieder ab. Methylierung am Stickstoff bedingt starke Giftwirkung. Zur Prüfung am Menschen schienen nach den Tierversuchen geeignet Diäthylacetylharnstoff, Diäthyl- und Dipropylmalonylharnstoff. Der erste kommt an Wirkung ungefähr dem Sulfonal gleich, der letzte wirkt etwa 4 mal so stark, zeigt aber als Nachteil häufig auffallend lange Nachwirkung. In der Mitte zwischen beiden stehend, wirkt Diäthylmalonylharnstoff (s. o.) noch stärker als alle bisher gebräuchlichen Schlafmittel, außerdem bietet er in Geschmack und Löslichkeit Vorzüge, ist daher für den praktischen Gebrauch am meisten geeignet und wird von E. Merck unter dem Namen Veronal in den Handel gebracht. Er bildet schöne, farblose Krystalle vom Schmelzp. 191° (korr.), löslich in ungefähr 12 T. kochendem Wasser, in 145 T. bei 20°. Bei einfacher Schlaflosigkeit genügt meist 0,5, zuweilen schon 0,3 g, bei stärkeren Erregungszuständen 0,7—1 g. Der Effekt tritt bei Anwendung in Lösung meist in etwa 1/2 Std. ein. Unangenehme Nebenwirkungen wurden bisher nicht beobachtet. (*Therapie Gegenw.* 1903. 5, 97.) ω

Das Theophyllin.

Von Chevalier.

Die außerordentliche diuretische Wirkung des unter dem Namen Theocin eingeführten Präparates wird bestätigt. Dieses ist aber durchaus nicht unschädlich. Seine toxische Dosis auf 1 kg Tier ist 0,10 g beim Meerschweinchen intraperitoneal, 0,20 g beim Hunde intravenös.

Am Herzen machen sich wesentliche Wirkungen auf Rythmus, Arbeitsleistung und Blutdruck geltend. Eingehendere Untersuchungen hierüber sollen folgen; es wird nun jetzt schon auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Wirkung des Theocins sorgfältig zu überwachen. (Les nouv. remèdes 1903. 19, 76.) *sp*

Über Behandlung des Keuchhustens mit Aristochin, einem neuen geschmacklosen Chininpräparat.

Von Norbert Swoboda.

Chinin muß, um zu wirken, in verhältnismäßig großen Dosen gegeben werden, ferner möglichst früh zur Anwendung kommen. Günstig ist, daß es vom kindlichen Organismus im allgemeinen besser als vom erwachsenen vertragen wird. Die bisherigen Präparate sind aber wenig geeignet, teils des bitteren Geschmackes wegen, teils weil sie, wie das angeblich geschmacklose Chininum tannicum, doch nach Schütteln mit Wasser unangenehm bitter schmecken und wegen zu geringen und variablen Chiningehaltes und geringer Wahrscheinlichkeit der Lösung im Magen- und Darmsaft wertlos sind. Von den neuerdings eingeführten Chininkohlensäureestern ist namentlich der mit dem Namen Aristochin belegte neutrale geeignet, da er nach den Untersuchungen von Dreser stärker protozoentötend als Chinin selbst wirkt, dabei aber geringere allgemeine Giftwirkung besitzt. Verf. hat damit 68 fieberfreie Keuchhustenfälle behandelt, wobei das Chinin in gleicher Menge, wie in Form des salzsauren Salzes vorgeschrieben, verabreicht wurde. Das Präparat wurde stets gut, ohne Nebenwirkungen vertragen und zeigte in der Hälfte der Fälle einen günstigen Einfluß auf den Krankheitsverlauf. (Wiener klin. Wochenschr. 1903. 16, 279.) *sp*

Mitteilung über Anästhesin.

Von Chevalier.

Als Lokalanästhetikum ist Anästhesin dem Orthoform durch stärkere Wirkung und größere Beständigkeit überlegen, mit den Körpern der Cocainreihe aber nicht in Parallele zu stellen. Die toxische Dosis beträgt intravenös beim Hunde 0,40 g, innerlich für Kaninchen 1,15 g, intraperitoneal für Meerschweinchen 0,90 g pro 1 kg. Wie alle Verbindungen dieser Reihe (Anästhesin ist bekanntlich *p*-Aminobenzoessäureester) wirkt es vor allem als Blutgift, indem es den Blutfarbstoff in Methämoglobin verwandelt. Der Blutdruck wird nur durch sehr hohe Dosen beeinflusst, die Zahl der Herzschläge vermehrt. Atemstörungen und Paralyse miteinigen tetanischen Symptomen charakterisierend das Bild der Vergiftung, welche durch Asphyxie zum Tode führt. (Bull. gén. de Thérap. 1903. 145, 371.) *sp*

Über die Behandlung der Brandwunden mit Ichthyol.

Von Hugo Goldman.

Da die verbrannte Haut gegenüber Infektionserregern weniger resistent ist als normale, so darf auch für Linderung der Schmerzen nur Material verwendet werden, das die Infektionsgefahr ausschließt. Das durch antiseptische Kraft ausgezeichnete Ichthyol schien hierzu besonders geeignet und ist vom Verf. in einer Reihe von Fällen mit gutem Erfolge benutzt worden. (Wiener med. Pr. 1903. 44, 406.) *sp*

Bemerkung zu dem Aufsatz: Über das Bordetsche Laktoserum.

Von Ernst Fuld.

Verf. hatte früher mit gekochter Milch keine Immunitätsreaktion bei Kaninchen auslösen können und daraus ziemlich weitgehende Schlüsse gezogen. Von Morgenroth auf die Inkonzanz des beobachteten Verhaltens aufmerksam gemacht, hat er die Versuche von neuem aufgenommen und nun auch gefunden, daß sich mit gekochter Milch unter Umständen ein Laktoserum von beträchtlicher Stärke gewinnen läßt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 3, 523.) *sp*

Über das Auftreten abnormer Bestandteile im Harn nach epileptischen Anfällen. Von K. Inouye und T. Saiki. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 203.)

Zur Physiologie der Oxalsäure und Oxalursäure im Harn. Von A. M. Luzatto. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 225.)

Sind in der Labmolekel mehrere funktionierende Gruppen anzunehmen? Von S. Korschun. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 366.)

Über den Einfluß verschiedener Nahrungsmittel auf den Wassergehalt der Organe und den Hämoglobingehalt des Blutes. Von Jiro Tsuboi. (Ztschr. Biolog. 1903. 44, 376.)

Die Verseifbarkeit einiger Säure-Imide und Aminsäuren durch Fermente. Von M. Gonnermann. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 192.)

Immunisierungsversuche gegen Influenza. Von Arnold Cantanijun. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 505.)

Über das Verhalten der weißen Blutkörperchen bei Malaria. Von Rudolf Pösch. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 563.)

Agurin. Sammelreferat von M. Lewitt. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 182.)

Behandlung der Tuberkulose durch kombinierte Anwendung von Tuberkulin und Kreosotestern. Von Samuel Bernheim und Quentin. (Bull. gén. de Thérap. 1903. 145, 376.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Vergleichende Versuche über die Desinfektionskraft älterer und neuerer Quecksilber- und Phenolpräparate.

Von Fritz Hammer.

Die Versuche wurden angestellt mit den Quecksilberpräparaten Sublimat, Sublamin und Hydrargyrum oxycyanatum, den Phenolpräparaten Carbolsäure, Kresol, Lysol, Bacillol und selbstbereiteter 50-proz. Kresolseifenlösung, ferner mit Lysoform. Als Testobjekte dienten Reinkulturen von Staphylococcus pyogenes aureus und Milzbrandsporen, an Granaten und Seidenfäden angetrocknet. Dabei ergab sich zunächst in Übereinstimmung mit schon vorliegenden Untersuchungen, daß der Wert der Desinfektionsmittel den einzelnen Testobjekten gegenüber verschieden ist. Die Phenole schädigen Milzbrandsporen so gut wie gar nicht, während sie gegen den Staphylococcus eine etwas erhöhte Wirksamkeit zeigen. Das Sublimat wurde von keinem der anderen Präparate erreicht, von den anderen Quecksilberpräparaten auch dann nicht, wenn diese in ihrem Quecksilbergehalte entsprechend höherer Konzentration zur Anwendung kamen. Die Kresole sind dem Phenol überlegen, durchschnittlich wirkt ihre 3-proz. Lösung ebenso wie 5-proz. Phenol. Das Lysol ist schon bei etwa halb so starker Konzentration ebenso wirksam wie reine Kresollösung, während Bacillol etwas zurücksteht. Das Lysoform besitzt durchaus nicht die bakterizide Kraft des Formalins. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 422.) *sp*

Über die vermutete Absorptionsgefahr bei Verwendung des Quecksilbers zu Desinfektion mit Korrosiv-Sublimat.

Von E. Bertarelli.

Die Untersuchungen wurden an Personen vorgenommen, welche kurz vorher durch Aussprengen mit Sublimatlösung desinfizierte Räume bewohnten, sowie an dem Personal, welches die Desinfektionen vornahm. Harn und Exkremente wurden in längeren Perioden gesammelt und sorgfältig auf Quecksilber geprüft. Nur einmal wurde im Harn eines Desinfektionsbeamten eine minimale Spur Quecksilber aufgefunden, die bei wiederholten Untersuchungen derselben Person sich nicht wieder vorfand. Auch Versuche mit Mäusen ergaben, wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln eingehalten wurden, ein durchaus negatives Resultat. Schließlich wurde geprüft, ob bei der erwähnten Desinfektionsmethode sublimathaltige Tröpfchen längere Zeit in der Luft suspendiert bleiben können, und gefunden, daß dies nach 1 Std. sicher nicht mehr der Fall ist. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 553.) *sp*

Eine rassenspaltende Torulaart, welche nur zeitweise Maltose zu vergären vermag (*Torula colliculosa* n. sp.).

Von M. Hartmann.

Dieser Organismus wurde aus einer javanischen Trockenhefe rein-gezüchtet. Die eigentümliche Art des Wachstums dieser Torulaart auf ungehopftem Würzeagar und ebensolcher Gelatine veranlaßte den Verf. zum Studium dieser Hefe. Die Riesenkolonien zeigen auf diesen Nährböden auf der sonst glatten Fläche zahlreiche kleinere Erhöhungen oder Punkte, die wie durch Infektion verursacht schienen. Die eingehende Untersuchung ergab aber, daß dies nicht der Fall war, sondern daß es sich hier um eine Rassenspaltung, richtiger um einen Generationswechsel handelte. Die morphologisch beobachtete Rassenspaltung bestätigte sich auch physiologisch, indem die Hefe von einer jungen Kultur (ohne Bildung von Punkten oder Erhöhungen) Maltose nicht vergärt, während die großen Zellen der vorsichtig von den Punkten abgenommenen Hefe dies ziemlich stark taten. Im übrigen verhielt sich die Torula in bezug auf die Vergärung der verschiedenen Zuckerarten wie die meisten obergärigen Hefen. Sie vergärt nämlich Rohrzucker, Traubenzucker, Raffinose, und Lävulose. Warum nur in den Zellen der Punktcolonien das Vermögen, Maltose zu vergären, vorhanden ist, ist nicht ohne weiteres zu erklären. (Wochenschr. Brauerei 1903. 20, 113.) *q*

Über die Beziehungen der säurefesten Saprophyten (Pseudotuberkelbazillen) zu den Tuberkelbazillen. Von Felix Klemperer. (Ztschr. klin. Med. 1903. 48, 250.)

Studien über den Diphtheriebazillus. Von W. Spirig. (Ztschr. Hygiene 1903. 42, 420.)

12. Technologie.

Beimengung von Traß zu Zementmörtel.

Von Koning und Bienfait.

Die Ermittlung des vorteilhaftesten Verhältnisses zwischen Zement und Traß geschah unter der Voraussetzung, daß 2 Mol. Kieselsäure 3 Mol. Kalk zu binden vermögen; bei Anwendung eines Zementes von 19,4 Proz. SiO₂, 5 Proz. Al₂O₃, 61,4 Proz. CaO und eines Traßes von 39,5 Proz. SiO₂, 10,8 Proz. Al₂O₃, 1,3 Proz. CaO wurde ein Verhältnis von rund 6 Gew.-T. Zement zu 4 Gew.-T. Traß ermittelt. Um das Verhalten der reinen Zementmörtel bzw. der Zement-Traßmörtel in Süß- und in Seewasser zu erproben, wurden Mischungen verwendet von I. 1 Gew.-T. Zement + 3 bzw. 4 Gew.-T. gesiebtem Flußsand, II. 1 Gew.-T. der Mischung

(6 Gew.-T. Zement + 4 Gew.-T. Traß) + 3 bzw. 4 Gew.-T. gesiebtem Flußsand und III. und IV. dieselben Mischungen mit Normalsand anstatt Flußsand. Das Anmachen der Probekörper geschah mit Süßwasser. Aus den ausgedehnten Versuchsreihen ist folgendes zu entnehmen: 1. Der nachteilige Einfluß des Seewassers auf die Zementmörtel ist nicht zu verkennen. 2. Die Zug- und Widerstandsfähigkeit der in Seewasser erhärteten Zement-Traßmörtel zeigt eine fortwährende Zunahme, und zwar erstere in geringerem Maße als letztere. 3. Die Vermehrung des Widerstandes der Zement-Traßmörtel ist bedeutend stärker als die der Zementmörtel, und zwar sowohl in Süß-, als auch in Seewasser. 4. Die Zementmörtel zeigen in Seewasser ein regelmäßiges Ansteigen des Druckwiderstandes, der indessen nach 90 Tagen Erhärtung wieder abnimmt. 5. Die Erhärtung der Zementmörtel ist zu Beginn größer als die der Zement-Traßmörtel. 6. Eine teilweise Ersetzung des Zementes durch Traß hat in Süßwasser einen ungünstigen Einfluß auf die Druckwiderstände, dagegen nach längerer Zeit keinen Einfluß auf die Zugwiderstände. 7. Eine auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Bindemittel berechnete Ersetzung eines Teiles des Zementes durch Traß hat keine Verringerung der Widerstände zur Folge, bei Erhärtung in Seewasser ist dagegen eine Vergrößerung derselben ganz bestimmt bemerkbar. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 215.) τ

Untersuchungen von armiertem Zement.

Von M. Breuillé.

Um zu untersuchen, ob Zement Eisen angreift, und ob armerter Beton unter dem Einflusse des Wassers leidet, stellte Verf. mehrere eisen-armierte Betonplatten von verschiedener Zusammensetzung her und setzte sie in einem Alter von 90, 99, 175 und 189 Tagen der Einwirkung von Wasser aus, indem er dieses in den Beton hineinpreßte; in bestimmten Zwischenräumen wurden die Platten getrocknet, den Witterungseinflüssen ausgesetzt und Stücke derselben untersucht. In allen Fällen war das Metall gut erhalten; die Oberfläche, die beim Einlegen in den Beton blank gewesen war, war matt geworden; der Mörtel haftete am Eisen nur noch da, wo dasselbe durch Asphaltanstrich geschützt war, nicht dort, wo es mit dem Wasser in Berührung gekommen war. Andererseits war an solchen Eisenstäben, die rostig in den Beton eingelegt waren, der Rost nach einiger Zeit im Beton verschwunden, und die Eisenstäbe rosteten nicht, solange sie vom Mörtel umhüllt waren, selbst wenn das Wasser den Mörtel durchdrang. Hieraus scheint hervorzugehen, 1. daß sich infolge der Einwirkung des Zementes auf das Eisen ein Salz bildet, und 2. daß dieses Salz durch das Wasser, welches den armierten Beton durchdringt, gelöst wird. Die Haftfestigkeit zwischen Eisen und Zement schwindet, wenn das Wasser eine gewisse Zeit lang durch den armierten Beton hindurchgeht. Das Gewicht des an dem Eisen haftenden Salzes und die normale Haftfestigkeit nehmen mit fortschreitendem Alter zu. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 253.) τ

Erzaufbereitung durch Öl.

Von Walter Mc Dermott.

Verf. behandelt das von Elmore¹⁵⁾ erfundene Öl-Aufbereitungsverfahren. Wesentlich für das Gelingen des Verfahrens ist die Natur des Öles, die Methode der Anwendung auf das Erz und die Trennung des aufgenommenen Erzes vom Öl. In betreff des Öles hat sich herausgestellt, daß der dicke Rückstand der Petroleumdestillation die besten Resultate gibt. Das spez. Gewicht desselben (0,8—0,88) ist sehr wesentlich. Solch dickes Öl gestattet auch die Anwendung auf dünnen Erzbrei, wie ihn die Naß-Zerkleinerungen liefern, wozu andere Öle untauglich sind. Das Öl wird der von einer Pochbatterie kommenden Trübe untermischt, kommt mit dieser in große Überlaufgefäße, wodurch Wasser und Taubes zu Boden sinken, während das Öl und das eingeschlossene Material überlaufen. Zur Trennung des Erzes vom Öl erwies sich eine Verdünnung des letzteren, sowie die Anwendung von Filterpressen als unbrauchbar, die einzig mögliche Trennung war das Zentrifugieren. Die Erzpartikelchen gehen an die Wand der Zentrifuge und bleiben dort hängen, das Wasser bildet einen Wall, über welchen das Öl hinweg und gleichzeitig über den Rand des Apparates hinausfließt. Das Öl geht in den Prozess zurück; der Erzurückstand, welcher immer noch etwas Öl einschließt, wird nochmals in etwas anderer Weise zentrifugiert. Die erste Anlage wurde auf der Glasdir-Grube in Nord-Wales zur Aufbereitung von 50 t Erz täglich errichtet, dann sind Anlagen mit 75 t Kapazität in Norwegen, 50 t in Westaustralien, 50 t in Brit.-Kolumbien, 50 t in Cornwall, 150 und 100 t in Wales gefolgt. Auf der Tywarnhaile-Grube zu Cornwall enthielt das Material (Quarz und Schiefer) nur 0,6 Proz. Kupfer; dieser Gehalt wurde bei 80 Proz. Ausbringen auf 8 Proz. angereichert. Auf der Sygun-Grube in Wales wurde ein Schiefer, der Pyrit und Kupferkies mit etwa 1 Proz. Kupfer enthält, auf Wilfley-Herden auf 3 Proz. angereichert und ging zur Laugerei, jetzt wird mit Öl ein Konzentrat mit 9 Proz. Kupfer hergestellt, welches direkt zur Kupferhütte geht. In bezug auf die weitere Anwendung des Verfahrens glaubt Verf., daß das Öl-Verfahren als Zusatz bei der wässrigen Aufbereitung für die feinen Schlämme dienen

könne; ferner direkt als Ersatz der nassen Aufbereitung für Molybdän-glanz, Zinnober, Silber- und Tellurerze; weiter zur Trennung von Erzen, wie Kupferkies, Bleiglanz, Pyrit, Sulfide, Arsenide usw. von Magnet-eisen, Granat, Schwerspat usw. Zinkblende ist für die Aufbereitung mit Öl wenig geeignet. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 262, 292.)

Die Ölaufbereitung hat demnach das Versuchsstadium hinter sich und wird sich in der Aufbereitungstechnik einen dauernden Platz sichern. u

Einfluß niederer Temperaturen auf geweichte Gerste.

Von Dömens.

Verf. hatte durch frühere Versuche festgestellt, daß lufttrockene Gerste (bis zu 16,8 Proz. Wassergehalt) durch eine 18 Min. andauernde Einwirkung einer Temperatur von 190° C. in ihrer Keimfähigkeit nicht geschädigt wird. Um den Einfluß geringerer Kältegrade auf geweichte Gerste festzustellen, wurden weitere Versuche angestellt. Bei einer Versuchsreihe wurde Gerste 17 Std. geweicht, Proben derselben in eine Kältemischung von 20° C. eingetaucht, 30 Min. bis 4 Std. in der Kältemischung gelassen und teils langsamer, teils schneller wieder aufgetaut. Beim Gefrierenlassen von 30 Min. betrug die Keimungsenergie sowie die Keimfähigkeit fast nur noch $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen, bei 4-stünd. Gefrierenlassen keimten nur noch 6 Proz. der Körner. Je rascher die Proben aufgetaut wurden, desto schlechter waren Keimungsenergie und -fähigkeit. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde Gerste 30 Std. ge-weicht und hierauf Proben in Kältemischungen verschiedener Temperatur-grade gebracht. Es zeigte sich, daß bei der längeren Weiche bereits Temperaturen von -1 bis -1,5° sehr nachteilig auf Keimungsenergie und Keimfähigkeit wirkten, während Temperaturen von -16 bis -17° nur bei halbstündiger Einwirkung die ursprüngliche Keimfähigkeit von 94 Proz. auf 5 Proz. herabminderten. (8. Jahresber. d. Lehr- u. Versuchsanstalt f. Brauer in München von Dr. Dömens 1901/1902, 34.) q

Einfluß des Tageslichtes auf die Keimung der Gerste.

Von Dömens.

Von drei Gerstensorten wurde je eine Probe 30 Std. geweicht und von den geweichten Proben ein Teil in eine mit schwarzem Lack angestrichene, ein Teil in eine nicht angestrichene Petrischale gegeben und beide Proben an einem hellen Orte der Keimung überlassen. Aus der Tabelle, welche Wurzelkeim- sowie Blattkeimentwicklung der verschieden behandelten Proben angibt, läßt sich ersehen, daß ein nennenswerter Einfluß des Lichtes nicht konstatiert werden konnte. (8. Jahresber. d. Lehr- u. Versuchsanst. f. Brauer in München von Dr. Dömens 1901/1902, 33.) q

Glasgefäße für Gärung.

Von A. Weber.

Gärbottiche aus Glas wurden schon vor langer Zeit in Brauereien probeweise verwendet, hatten sich aber hauptsächlich wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht bewährt. Verf. sucht nun diesem Übelstande durch Verwendung von patentiertem Drahtglas (System Monnier) zu begegnen. Er stellt aus diesem Glase in einer Dicke von nur 15 mm Gärgefäße von 50 hl Inhalt her, und zwar in 8-eckiger Form. Durch die das Gefäß umgebende Eisenkonstruktion werden die Glasplatten wie durch Reifen festgehalten. Hauptvorteile vor den hölzernen Bottichen sollen hauptsächlich rasche und gründliche Reinigung, vollständige Unangreifbarkeit durch die gärende Flüssigkeit, sowie rasches Trocknen sein; das Durchscheinen der Glaswände läßt den vorhandenen Inhalt erkennen. Außerdem soll durch die gute Wärmeleitung des Glases eine gleichmäßigere und raschere Regulierung der Temperatur möglich und ferner der Geschmack des Bieres reiner und aromatischer als in Holzbottichen sein. Die scheinbar hohen Anschaffungskosten dürften durch die bedeutend größeren Vorteile gegenüber den Gärbottichen in wenigen Jahren ausgeglichen werden. (Österr. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1903. 16, 45.) ρ

Die Hauptgärung in den Drahtglasbottichen (Patent Weber), hierbei gemachte Erfahrungen und Resultate.

Von M. Rosenthal.

Verf. berichtet über die nach 1-jährigem Betriebe mit den Glasbottichen gemachten Erfahrungen und gibt ein Bild über die Gärung und den Verlauf derselben in diesen Gärgefäßen. Im ganzen sind in der betreffenden Brauerei 55 Glasbottiche von 42—60 hl Inhalt in Verwendung. Im gut gekühlten Keller wird die Gärung ohne Eis oder Taschenschwimmer geführt, die Hefengabe ist 0,4 l für 1 hl Stellwürze von 10 Proz. Die Haltbarkeit der Biere ist trotz des niederen Vergärungsgrades von 56 Proz., scheinbar nach der Hauptgärung 63—65 Proz., eine sehr gute, der Geschmack der Biere rein und voll. Verf. glaubt, daß die Vorzüge, die bei der Verwendung von Glasbottichen gegeben sind, sehr zu Gunsten der Glasgefäße sprechen. (Österr. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1903. 16, 57.) q

Einiges über Destillationskokerei. Von Hilgenstock. (Glückauf 1903. 39, 221.)

Über Kesselspeisewasser. Von Brecht. (Glückauf 1903. 39, 245.)

¹⁵⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 304.

13. Farben- und Färberei-Technik.

Fortschritte auf dem Gebiete der Wollenechtfärberei i. J. 1902.

Von C. H.

Das Auftreten des künstlichen Indigos, dessen Verwendung auch im abgelaufenen Jahre wieder an Umfang zugenommen hat, bringt interessante Neuerungen; wenigstens rührt ein großer Teil der Verbesserungen von den Farbenfabriken her, welche synthetischen Indigo herstellen. Die neue mit Indigoküpe I der Höchster Farbwerke bereite Hydrosulfitküpe wurde bereits im Vorjahre besprochen.¹⁶⁾ Die damit erhaltenen Färbungen sind, wie durch die Praxis festgestellt wurde, ebenso echt wie die der Gärungsküpe, ja noch wesentlich überlegen an Walk- und Reibechtheit. Gegenüber den Vorzügen der neuen Hydrosulfitküpe spielt die Beeinträchtigung der Sicherheit des Arbeitens durch gelegentliche Zersetzung eines Fasses Hydrosulfit, namentlich in der wärmeren Jahreszeit, nur eine geringe Rolle. Da starke Alkalität der Küpe das Aufziehen des Farbstoffs erschwert, sucht man in neutralem oder schwach saurem Bade zu färben, um so dunkle Töne in einem Zuge zu färben. Auch das Indigopräparat der Chemischen Fabrik Opladen, das wie Indigoküpe I reines Indigoweiß darstellt, gestattet, die Küpe neutral zu führen. Die Reduktion des Indigos erfolgt mit Zinkstaub und Ammoniak, während Indigoküpe I elektrolytisch hergestellt wird. Ein anderes Indigopräparat, der vorzugsweise aus natürlichem Indigo hergestellte Halogen-Indigo von Dr. Joh. Rahtjen-Hamburg, findet bis jetzt nur beschränkte Verwendung. Über eine weitere Neuerung liegt noch kein Urteil der Praxis vor, nämlich über die Beobachtung der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, daß Schwefel Indigoweiß in Indigoblau zu verwandeln vermag infolge Entziehung von Wasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Diese Eigenschaft des Schwefels soll benutzt werden, um die Aufnahmefähigkeit der Faser für den Indigo zu erhöhen; um in einem Zuge ein sattes Blau zu erzielen, soll man das Material vorher mit einer angesäuerten Lösung von Natriumthiosulfat behandeln. Eine derartige Wirkung des Schwefels war in der Kalikodruckerei bekannt. Übrigens ist nicht ausgeschlossen, daß die Wirkung dieser Vorbehandlung von der Säure des Bades herührt, die nach Wahrnehmung der Höchster Farbwerke das Anfallen des Indigos begünstigt.¹⁷⁾ Beim Färben der Wolle des mittelblauen Infanterierocktuches der deutschen Armee kommt sehr zu statten, daß die neue Färbeweise gleichmäßige, minder spitzige Färbungen liefert. Auch das dunkle Küpenblau für die blau und weiß melierten Tuche der österreichischen und deutschen Armee, welches sich schon in 2 Zügen herstellen läßt, verschmiert die Melange nicht mehr so stark, wie es bei der Waidsküpe der Fall war.

Mit dem Schwinden des Interesses der Militärverwaltungen für Alizarinblau scheinen auch die Bekleidungsanstalten für andere Beamte wieder mehr auf Indigo zurückzukommen, wozu die bessere Reicheitheit des nach dem neueren Verfahren hergestellten Küpenblaus beiträgt. Andererseits gelangt Alizarinblau wieder mehr für Konfektionsartikel zur Verwendung, da die Mode gerade Blaunancen mit rötlicher Übersicht begünstigt. — Die im Laufe des Jahres herausgekommenen blauen Alizarinfarbstoffe ziehen meist sowohl im sauren Bade, wie auch auf Chrombeize, auch können sie nachchromiert werden, z. B. Anthrachinonblau SR, Anthrachinonviolett und Anthracyanol der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Alizarin-Irisol, das sauer gefärbt violette und auf Chrombeize blaugüne Töne liefert, und Alizarin-Cölestol, beide von den Elberfelder Farbenfabriken. Auch das Cassellasche Anthracenchromviolett, dem Anthrachinonviolett an Echtheit überlegen, gehört hierher. Einige dieser Produkte haben als Mischfarbstoffe für echte Modefarben Bedeutung, jedoch fällt hierbei dem Indigo als Bläue der größere Anteil zu. Für Modetöne wird auch Säurealizarinrau (Farbwerke Höchst) wegen seiner Nuance viel gebraucht. Neue Ergänzungsfarben für echte Modetöne sind neben den seither gebräuchlichen echten Rot, wie Alizarinrot und Diaminechtrot: Anthracenchromrot (Cassella), Säurealizarinrot (Farbwerke Höchst), Chromechtrot (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation); als neues Gelb wäre Beizengelb 3R (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) und als neues Braun Anthracenchrombraun D (Cassella) zu nennen. Letzteres Produkt hat sich für das Feldgrau, das nun doch für die deutsche Armee eingeführt zu werden scheint, als besonders geeignet erwiesen und wird daher hierfür bereits gebraucht. Sein Hauptvorteil neben seiner hervorragenden Echtheit liegt darin, daß es einbadig gefärbt und daher der nachteilige Einfluß der Chrombeize auf den Küpengrund vermieden wird. Als Modetönen konnten im letzten Jahre und können auch heute noch die dunklen Grau-Melangen aus Schwarz-Weiß gelten. Besonders wird Marengo, das aus Schwarz mit einem ganz geringen Prozentsatz Weiß hergestellt wird, bevorzugt, und damit hat sich naturgemäß der Bedarf an echten schwarzen Farbstoffen bedeutend gesteigert. Die wichtigsten Produkte hierfür sind Alizarinschwarz, Diamantschwarz und Anthracenchromschwarz. Hauptbedingungen für Marengo und andere Graumelangen sind, daß sie in Wäsche und Walke nicht bluten und das Material nicht zu stark mit Farblack oder Farbschmutz verunreinigen.

Besonders wichtig ist für diese Graumelangen auch Echtheit gegen die Naßdekatur, das sogen. Pottingverfahren, eine der heikelsten Operationen, von der man, wenn möglich, absieht, die aber für die feineren Qualitäten nicht zu umgehen ist. Das geringste Bluten verdirbt natürlich die Melange. Begünstigt, wenn nicht hervorgerufen wird das Bluten bei der Naßdekatur durch die in der Ware noch vorhandenen Alkalirückstände aus Wäsche und Walke, die vor der Naßdekatur gründlich zu beseitigen sind. Zusatz von Säure zum Dekaturbad wirkt zu spät und daher ungenügend. Dagegen bewährt sich sehr gut eine Behandlung in der Waschmaschine mit Essigsäure vor dem Dekatieren; das Weiß bleibt rein und die Melange klar. Neben der Schwarz-Weiß-Melange sind auch vereinzelt Braun-Melangen aufgenommen. Hierfür sind auch genügend echte Farbstoffe vorhanden. — Bezüglich des Beizverfahrens für echte Wollfarben hat sich wenig geändert. Der Konkurrenzkampf zwischen Lactolin und Lignorosin dauert fort. Gegen die Verwendung der Metachrombeize und der Metachromfarben herrscht trotz der Einfachheit und Sicherheit der Färbemethode vielfach Antipathie aus der allerdings zum Teil berechtigten Annahme, daß die alkalisch reagierende Beize dem Wollhaar schade; die Echtheit der Färbungen hält jeden Vergleich aus. Eine neue Beize für Vigoureuxdruck ist Chromalin D von G. Eberle & Co., ein Chromoxydsalz, welches das Chromoxyd wesentlich lockerer als Fluorchrom und Chromacetat gebunden hält, was für Vigoureuxdruck sehr vorteilhaft ist. Die Erzeugung von Kammzugmelangen nach dem Vigoureuxverfahren macht Fortschritte. Die Höchster Farbwerke und Leopold Cassella & Co. brachten hierfür eine Anzahl „Vigoureux“-Farbstoffe in den Handel. (Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1903. 23, 248.)

Zur Fleckenbildung auf Seidenstoffen.

Von R. Gnehm.

Unmittelbar neben einem brüchigen Flecken, welchen P. Sisley in einem Seidenstoffe durch 4 Wochen dauernde Einwirkung einer 15-proz. (eingetrockneten) Kochsalzlösung zu Lyon erzeugte, konnte Verf. zu Zürich bei gleicher Behandlung während 10 Wochen keinen solchen Flecken erhalten, und er deutet an, daß bei der in letzter Zeit viel beklagten¹⁸⁾ Fleckenbildung klimatische Verhältnisse von Bedeutung sein dürften. Als Wurzel alles Übels betrachtet auch er die Charge und insbesondere die zu hohe Charge mit Zinnverbindungen, die in neuerer Zeit mehr und mehr wieder begehrt werde. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1903. 2, 93.)

Verfälschung von Rohseide mit Fett.

Von R. Gnehm.

Neuerdings untersuchte Sorten Rohseide enthielten häufig ungewöhnlich hohe Mengen Fett, z. B. wurden bei 20 Proben Japan-Trame 2—8,5 Proz. Fett gefunden, während in normaler Ware nie mehr als 0,036—0,06 Proz. festgestellt werden konnten. Offenbar liegt hier betrügerische Beschwerung vor, die um so verwerflicher ist, als dadurch häufig bei der Verarbeitung Mißstände sich einstellen, die dem Färber und Fabrikanten Verlegenheit bereiten können. Manche derartiger Zusätze entziehen sich der Wirkung der Seifenbäder. In allen Fällen ist eine direkte Fettbestimmung durch Ausziehen mit Benzol oder Äther usw. zu empfehlen. (Färber-Ztg. 1903. 15, 69.)

Neue Farbstoffe.

Salzfarben: Columbiaschwarz EA und WA (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation), Plutoschwarz CF extra und Halbwollschwarz SL (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) sind direkte Farben für Baumwolle und Halbwolle.

Sulfinfarben: Thiogenbraun GG (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Katigenschwarz SWR extra (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Eclipsgrün G, Eclipsbraun B und -dunkelbraun, Eclipsgelb G und 3G (Farben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy), für direktes Färben der Baumwolle im Schwefelnatriumbade.

Saure Farbstoffe: Azowollviolett 7R und Cyanolechtgrün G (Leopold Cassella & Co.), Azophloxin 2G, Säureviolett BW, Säureschwarz 4BL und LD (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Benzylblau BS, Benzylviolett 4B—10B, Benzylgrün B, Kitonrot S (Gesellschaft für chemische Industrie) sind sämtlich Egalisierungsfarbstoffe für Wolle.

Basische Farbstoffe: Neu-Äthylblau RS, BS (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) für tanningebeizte Baumwolle.

Nachchromierungsfarbstoffe (für Wolle): Chromotropblau A (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), hauptsächlich für echte Farben auf wollener Stückware, Anthracenchrombraun D (Leopold Cassella & Co.), Diamantschwarz PV (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) für walkechte Farben auf Wolle, Kammzug usw.

Über die Einwirkung aromatischer Amine auf 1,5-Dinitroanthrachinon. Von Felix Kaufler. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 69.)
p-Nitranilin und p-Nitrodiazobenzol als Farbstoffe? Von E. C. Kayser. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 80.)

Über Diamidophenyl-naphthacridin. Von F. Ullmann und E. Grether. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 89.)

¹⁸⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 62.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 95.

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 95.

14. Berg- und Hüttenwesen.**Cyanidlaugerei auf der Homestake-Grube.**

Von C. W. Merrill.

Das Erz ist ein Hornblendeschiefer mit freier Kieselsäure und 7 bis 8 Proz. Pyrit, etwas Pyrrhotit, Arsenkies und Spuren Kupferkies. Die Zerkleinerung geschieht in einer Pochbatterie, in welcher in- und auswendig Amalgamation stattfindet. An den Pochtrog schließen sich eine Kupfer- und 3 Silberplatten an. Durch Amalgamation werden 70 bis 75 Proz. ausgebracht. Dann findet eine Scheidung der Pochtrübe in konischen Setzapparaten in laugbare Mittelprodukte und feine Schlämme statt. Erstere, mit 10—12 Proz. Pyrit, gehen zur Laugerei, wo sie zunächst einen Kalkzuschlag von 3—5 Pfd. auf 1 t erhalten. Kalkzuschlag in dem Pochtrog, wie in Südafrika, erwies sich hier als nachteilig. Die Laugerei geschieht hier mit einer 0,14-proz. Cyanidlösung 3 Tage lang, dann folgt eine 0,10-proz. Lösung zwei Tage, dann wird die Lösung durch Waschwasser auf 0,03—0,02 Proz. gebracht. Die Ausfällung des Goldes aus der Lauge geschieht hier mit Zinkstaub. Den Inhalt eines 300 t-Bottichs bringt man durch Preßluft in Bewegung und trägt 60 Pfd. Zinkstaub in Form einer Emulsion ein. Das Gemisch von ausgeschiedenem Gold, Silber und Zinküberschuß wird beim Pressen durch eine Filterpresse zurückgehalten. Durch den Zinkstaub werden 95—97½ Proz. des Goldes ausgefällt. Bei der Aufarbeitung des Zinkschlammes entstehen gewöhnlich Verluste von 2—6 Proz., nach der auf der Homestake-Grube angewandten Methode soll der Verlust kaum 0,1 Proz. sein. Man behandelt den Rückstand zuerst mit verdünnter Salzsäure, preßt ab, laugt mit Schwefelsäure, wäscht in der Presse aus, mischt den durch Dampf getrockneten Rückstand mit Glätte, Borax, Kieselsäure und Koks-pulver, besprengt die Masse mit Bleiacetalösung, preßt Ziegeln und schmilzt diese ein. Die Boraxschlacke wird abgestochen, der Bleikönig abgetrieben. Das Gold ist 0,975—0,985 fein. Die Laugereikosten belaufen sich für 1 t Erz auf 1,40 M. Das Gesamtausbringen war 1902 74,7 Proz. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 372.)

Neue Acetylen-Sicherheitslampe (System Stauchlik). (Glückauf 1903. 39, 85.)

Schnelldrehbank und Schnelldrehstuhl. Von Felix Bischoff. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 132.)

Amerikanischer Gießereibetrieb. Von Bernhard Osann. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 260, 325.)

Kohlenwasserstoffgase in der Salzgrube von Wieliczka. Von Felix Piestrak. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 122.)

Das Erzlager des San Pedro-Distriktes in Neu-Mexiko. Von M. B. Yung und R. S. Mc Caffery. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 297.)

Die Lignitgruben von Nord-Dakota. Von F. N. Wilder. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 326.)

Die Goldfelder von Calcoene, Brasilien. Von Maurice Clerc. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 328.)

Goldbergbau in Holländisch-Ostindien. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 364.)

Einfluß von Titan auf Stahl. Von A. J. Rossi. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 365.)

Bewertung von Roheisen für Gußzwecke. Von R. Moldenke. (*Iron Age* 1903. 71, 8, 27.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Über die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme.**

Von W. Muthmann und H. Hofer.

Die Verf. haben die Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Flammenbogen (Stromquelle eine Wechselstrom-Dynamomaschine von 1,5 K.-W. und 100 Wechsell in der Sekunde) eingehend vom wissenschaftlichen Standpunkte untersucht. In die Flamme wurde die Luft (oder sonstiges Stickstoff-Sauerstoffgemisch) eingeleitet. Auf die interessanten Ausführungen der Verf. kann im einzelnen hier nicht eingegangen werden; erwähnt seien nur einige Bemerkungen betreffs der Ökonomie des Verfahrens. Danach würde sich, die P.-S.-Stunde zu 2 Pf gerechnet, 1 kg Salpetersäure auf 16 Pf stellen. Es erschien also eine Konkurrenz der nach dem elektrischen Verfahren hergestellten Salpetersäure mit der aus Chilisalpeter gewonnenen nicht ausgeschlossen. Einerseits kann man durch ein Gegenstromprinzip den Energieaufwand herabsetzen und die Stromkosten durch Ausnutzung großer Wasserkräfte verbilligen; auch die Verwendung gleicher Teile Stickstoff und Sauerstoff wird einen Vorteil darbieten (gegenüber dem Luftverfahren eine Energieersparnis von 25 Proz.). Ob die Anreicherung der Luft an Sauerstoff durch Luftverflüssigung sich lohnt, ist eine Frage, die die Technik zu entscheiden hat. Schließlich sei noch bemerkt, daß weitere Steigerung der Temperatur durch Erhöhung der Stromstärke und Verkleinerung der Flamme ökonomisch günstig sein würde. — Wenn es sich um die Darstellung von Nitraten zu Düngezwecken handelt, so dürfte einstweilen an eine Konkurrenz mit dem Chilisalpeter schwerlich zu denken sein. Zudem liefert das elektrische Verfahren ein Gemenge von gleichen Teilen Nitrat und Nitrit, dessen

Verwendbarkeit fraglich ist, und dessen Oxydation zu reinem Nitrat sich sehr schwierig gestalten würde. — Zum Schluß wird noch mitgeteilt, daß im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München auch Versuche mit komprimierter Luft gemacht worden sind, die ziemlich vielversprechend ausfielen, so daß das Verfahren vielleicht einmal technisch verwendbar werden dürfte. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 438.)

Über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff.

Von W. von Bolton.

In einer früheren Arbeit¹⁹⁾ hatte Verf. über Versuche berichtet, die bewiesen, daß in einem Flammbogen, der in einem großen, eine Chloratmosphäre enthaltenden Gefäß gezogen wird, sich Perchloräthan bildet, daß dagegen in einem kleinen etwa 0,5 l enthaltenden Gefäße unter diesen Umständen Hexachlorbenzol entsteht. Konnte dies bei den früheren Versuchen nur vermutungsweise ausgesprochen werden, so haben die vorliegenden diese Vermutung durch Analyse des entstandenen Körpers zur Gewißheit erhoben, obwohl die zur Verfügung stehende Hexachlorbenzolmenge, welche sich bei 6-stünd. Einwirkung des Flamm-bogens auf die Chloratmosphäre gebildet hatte, nur 0,25 g betrug. Etwas beigemengtes Perchloräthan mochte freilich die Ursache sein, daß etwas zu viel Chlor und etwas zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 209.)

Über eine sog. elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorates.²⁰⁾

Von A. Brochet.

Verf. hat die Elektrolyse von Kaliumchlorat mit einer Kupferanode untersucht und gefunden, daß in diesem Falle neben dem normalen Verlaufe der Reaktion, der dem Vorgange der Elektrolyse eines sauerstoffhaltigen Salzes mit löslicher Anode entspricht, noch ein anormaler hergeht. Infolge der ersteren entstehen zunächst die Ionen ClO₃ und K, dann an der Anode Kupferchlorat, an der Kathode Kaliumhydroxyd unter Freiwerden von Wasserstoff. Diese Produkte reagieren auf einander derart, daß sie das Kaliumchlorat wiederbilden und Cuprihydroxyd geben, welches letzteres sich in schwarzes Oxyd umwandelt und durch den Wasserstoff zu Metall reduziert wird. Der anormale Vorgang besteht nun darin, daß während des normalen Reaktionsverlaufes auch Kupferchlorat in Berührung mit dem metallischen Kupfer der Anode Kupferchlorid und Kupferoxyd gibt, welches erstere in Lösung geht, während das letztere sich wie das durch den normalen Vorgang gebildete verhält. Das entstandene schwarze Oxyd enthält infolge davon viel metallisches Kupfer, eine geringe Menge des Chlorides, aber kein Chlorat. Die Menge des erhaltenen Chlorides läßt erkennen, daß beide Vorgänge gleichzeitig stattfinden. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 160.)

Die elektrolytische Reduktion des Bleiglanzes.

Von H. Becker.

Verf. beschreibt das Verfahren Saloms, welches durch die Electrical Lead Reduction Co. an den Niagara-Fällen verwendet wird, um aus silberarmen Bleierzen ohne weiteres Bleiglätte, Bleisuperoxyd und Mennige zu gewinnen. Der Prozeß zerfällt in zwei Teilprozesse. In dem ersten wird das Bleisulfid unter Erzeugung von Schwefelwasserstoff an der Kathode zu schwammigem Blei reduziert, wobei 10-proz. Schwefelsäure als Elektrolyt dient, im zweiten wird das schwammige Blei durch Erhitzen an der Luft oxydiert. Für die Pferdekraftstunde erhält man 900 g Blei, was einem elektrischen Wirkungsgrade von 85,5 Proz. entspricht, doch bleiben 5—8 Proz. des Sulfids unreduziert. Verf. schlägt vor, den Schwefelwasserstoff, dessen weitere Verwendung bei dem beschriebenen Verfahren ihm nicht bekannt ist, zur Herstellung von Schwefelsäure zu verwenden. (*L'Ind. électro-chim.* 1903. 7, 1.)

Der Nutzeffekt elektrischer Öfen.

Von J. W. Richards.

Verf. teilt die elektrischen Öfen in vier Gruppen: solche, in denen einfaches Erhitzen ohne Schmelzen, solche, in denen einfache Erwärmung zugleich mit Schmelzen, solche, in denen Erwärmung und chemische Veränderung ohne Schmelzen, und endlich solche, in denen Erhitzen mit gleichzeitigem Schmelzen und chemischer Reaktion eintritt. Für diese 4 Arten wählt er typische Beispiele und berechnet für diese den Nutzeffekt als Verhältnis des zur Erzeugung der nützlichen physikalischen oder physikalischen und chemischen Veränderung der Beschickung verwendeten Betrages an Wärmeenergie des elektrischen Stromes zu dem der gesamten Stromenergie. Er findet für die Umwandlung der Anthracitkohle in Graphit im Achesonschen Ofen 75 Proz., für den Jacobschen Prozeß des Schmelzens von kalziniertem Bauxit 74 Proz., für die Fabrikation des Carborundums 76,5 Proz. und für die Darstellung von Calciumcarbid 63 Proz. (*Elektrochem. Ztschr.* 1903. 9, 255.)

Bemerkungen zur Elektrochemie der Übermangansäure. Von J. K. H. Inglis. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 226.)

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Atznatron. Schlußwort an Herrn Lorenz. Von M. Le Blanc und J. Brode. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 230.)

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 104.²⁰⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 103.