

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 18. April 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 31.)

No. 7. 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.

Notiz über die Löslichkeit von Borsäure in Säuren.

Von W. Herz.

Anschließend an seine Mitteilung über die Löslichkeit der Borsäure in Salzsäure¹⁾ gibt Verf. auch die Löslichkeit in anderen Säuren an. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden stets derart ausgeführt, daß feste Borsäure im Überschuß mit wässrigen Säurelösungen von bekannter Normalität bis zur Sättigung im Thermostaten geschüttelt wurde. Dann wurde in einem bestimmten Volumen der klaren Lösung nach dem Zuzusatz von Mannit durch Titration die Gesamtazidität bestimmt, woraus unter Berücksichtigung der Normalität der Lösungssäure die Menge der gelösten Borsäure folgt. Es entsprechen bei 26° die folgenden Normalitäten auf H-Ionen der Lösungssäure und B(OH)₃ bezogen:

Löslichkeit der Borsäure in Schwefelsäure:

H-	B(OH) ₃
0,548	0,746
2,74	0,518
5,48	0,312
8,75	0,092

Löslichkeit der Borsäure in Salpetersäure:

0,241	0,818
1,206	0,676
1,607	0,593
2,411	0,567
5,96	0,268
7,38	0,238

Löslichkeit der Borsäure in Essigsäure:

0,570	0,887
2,85	0,538
5,70	0,268

Anders verhält sich die Borsäure gegen Weinsäurelösungen. Der von Magnanini nachgewiesenen Komplexbildung entsprechend, ist hier die Löslichkeit etwas erhöht. Doch ergeben die Löslichkeitsbestimmungen nur wenig genaue Werte, da die Endpunkte der Titrations sehr wenig scharf zu erkennen waren. Es entsprachen bei der

Löslichkeit der Borsäure in Weinsäure:

0,955	0,890
1,909	0,923
2,51	0,962
3,316	1,07

Ein besonderes Interesse besitzen die Löslichkeitsbestimmungen in Flußsäure, worüber später berichtet werden soll. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 205.) δ

Revision des Atomgewichtes des Ceriums. Zweiter Teil²⁾.

Von Bohuslav Brauner.

Der Inhalt dieser Arbeit betrifft die Zusammensetzung des Certetroxydes, gibt neue Analysen des Cerosulfates und neue Beobachtungen über das Ceroyd, handelt über das veränderliche Gewicht des Certetroxydes, sowie über die Farbe desselben. Ferner wurde die Atomgewichtsbestimmung mit dem rein weißen Ceroyd liefernden Material ausgeführt und das Verhalten des Cerosulfates beim Entwässern studiert. Schließlich wurde der Versuch von Nilson³⁾ wiederholt. Aus den sämtlichen, in beiden Teilen der Arbeit ausgeführten Versuchen und aus den verlässlichen Beobachtungen anderer Chemiker folgt: 1. Das mittels reinen, durch verschiedene Methoden gereinigten Materiales nach verschiedenen Methoden bestimmte Atomgewicht des Ceriums wird sehr annähernd richtig durch die Zahl $Ce = 140,25$, mit einer geringen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle, ausgedrückt. 2. Das von Wyruboff und Verneuil durch eine einzige Reinigungsoperation bereitete Ceriummaterial war nicht so rein wie das durch Kombination mehrerer Methoden gereinigte des Verf., und das von diesen Chemikern gefundene Atomgewicht des Ceriums $Ce = 139,38$ ist zu niedrig. 3. Das Cerosulfat-oxyhydrat verliert, im Gegensatz zu den Angaben von Wyruboff und Verneuil, seinen ganzen Wassergehalt nicht bei 250°, sondern die letzten Mengen Wasser erst zwischen 600 und 650°. Wenn man aber das Salz bei zu niedrigen Temperaturen entwässert, so findet man mit den von Wyruboff und Verneuil gefundenen identische Zahlen.

4. Das durch Glühen des Sulfates, welches aus einem durch wiederholte Anwendung verlässlicher Methoden gereinigten Materiale dargestellt wurde, erhaltene reinste Certetroxyd ist nach übereinstimmenden Angaben einer Reihe verlässlicher Autoren nicht rein weiß, sondern besitzt stets einen gelblichen oder hellen „chamois“ Stich, wie es Verf. schon 1885 richtig fand. 5. Ist das Certetroxyd rein weiß, so ist es nicht ganz rein. Die weiße Farbe des Certetroxydes wird durch Anwesenheit seiner Verbindungen mit Kieselsäure oder Silberoxyd, vielleicht auch mit anderen Oxyden veranlaßt. 6. Das vermittels eines, ein rein weißes Ceroyd liefernden und demnach unreinen Materiales von Wyruboff und Verneuil bestimmte Atomgewicht des Ceriums kann nicht für verlässlicher erklärt werden als das Atomgewicht, welches mittels eines, wirklich reines Ceroyd mit seinem normalen gelben Stich liefernden Materials bestimmt wurde. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 207.) δ

Revision des Atomgewichtes von Cäsium.

Von Th. W. Richards und E. H. Archibald.

Seit der Entdeckung des Cäsiums durch Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1860 sind nur 4 Atomgewichtsbestimmungen desselben ausgeführt worden, zwei rühren von Bunsen selbst her, eine von Johnson und Allen und eine von Godefroy. Die Verf. haben nun erneut eingehend Versuche hierüber ausgeführt, aus denen sich folgendes feststellen läßt: 1. Aus 42 Analysen, die 7 verschiedene Verhältnisse und 3 Verbindungen des Cäsiums (Chlorid, Bromid und Nitrat) umfassen, ergab sich das Atomgewicht des Cäsiums zu 132,879, wenn $O = 16,000$ ist. 2. Beiläufig ermittelten die Verf. die Atomgewichte von Kalium und Stickstoff sehr übereinstimmend mit den neuen Daten angenähert zu 39,14 und 14,04. 3. Als Bestätigung von Wells' Angaben konnten die Verf. feststellen, daß Cäsiumdichlorodid ein sehr geeignetes und außerordentlich durchgreifendes Mittel zur Reinigung von Cäsiummaterial ist. 4. Es ergab sich keine Andeutung für die Gegenwart eines analogen Elementes von höherem Atomgewicht, eine Spur Thallium ausgenommen. 5. Die spezifischen Gewichte von Cäsiumchlorid, -bromid und -nitrat wurden zu 3,972, 4,380 und 3,687 gefunden; der Schmelzpunkt des Nitrates liegt bei 414° C. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 353.) δ

Über tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits. Von W. Meyerhoffer. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 145.)

Über F. W. Clarkes neue thermochemische Konstante. Von W. v. Loeben. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 174.)

Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen. (Entgegnung an James Locke.) Von R. Abegg und G. Bodländer. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 180.)

Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Massenwirkung. Von A. von Dieterich und L. Wöhler. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 194.)

Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche. (Antwort an Herrn R. Kremann.) Von G. Bredig. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 202.)

Die physikalischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte der Zustandsgleichung von van der Waals. Von J. Traube. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 413.)

Ein Apparat für kontinuierliche Vakuumdestillation. Von Charles F. Mabery. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 171.)

Verhütung des Stoßens. Von Heyward Scudder. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 163.)

Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoff-Ions, abgeleitet aus Überführungsversuchen mit Chlorwasserstoffsäure. Von A. A. Noyes. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 165.)

Eine Untersuchung von Magnesium- und Manganhydroxyd und von Baryumsulfat in Hinsicht auf die Adhäsions- und Lösungserscheinungen. Von H. E. Patten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 186.)

Mitteilung betreffend die Berechnung thermochemischer Resultate. Von Th. W. Richards. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 209.)

Löslichkeit der wichtigsten Alkaloide in Wasser, mit Äther gesättigtem Wasser, mit Wasser gesättigtem Äther, Essigäther, Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Von W. Müller. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 208, 218, 223, 232.)

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 17. ²⁾ D. chem. Ges. Ber. 1882. 15, 2526.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 65.

2. Anorganische Chemie.

Über den Rettiggeruch erhitzten Selen.

Von B. Rathke.

Verf. betont, daß der bekannte Geruch, welcher beim Erhitzen von Selen vor dem Lötrohre auftritt, nicht von einer niederen Oxydationsstufe des Elementes herrührt, wie Berzelius und nach ihm viele andere Forscher annahmen; er wird vielmehr sicher verursacht durch spurenweises Auftreten von Selenkohlenstoff, welcher aus dem Bereiche der Zersetzung so schnell entführt wird, daß er der Zersetzung wie der Verbrennung entgeht. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 600.) β

Nochmals das Schwefel-Selen.

Von B. Rathke.

Gegenüber den Ausführungen von Ringer über „Mischkrystalle von Schwefel und Selen“⁴⁾ hält Verf. seine schon früher geäußerte Meinung aufrecht, daß diese Krystalle isomorphe Mischungen von mindestens zwei Verbindungen sind, welche die beiden Elemente in verschiedener Proportion enthalten und sich in mannigfaltigster Weise miteinander kombinieren können. Er weist darauf hin, daß Ringer mit seiner Annahme, die Mischkrystalle enthalten beide Elemente in freiem Zustande, in die größten Schwierigkeiten gerät. Zum Schluß empfiehlt er, Molekulargewichtsbestimmungen zu machen mittels der Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstofflösungen in Verbindung mit Analysen der jedesmal verwendeten Krystalle. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 594.) β

Calciumbleiorthoplumbat.

Von G. Kaßner.

Verf. zeigte früher, daß aus Calciumorthoplumbat Ca_2PbO_4 durch Abspaltung von Kalk auf trockenem wie auf nassem Wege Metaplumbat CaPbO_3 erhalten wird. Versuche, dieses direkt aus den Komponenten unter Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft beim Erhitzen bei einer unter der Zersetzungstemperatur des Metaplumbates liegenden Temperatur zu erhalten, schlugen fehl. Beim Erhitzen einer Mischung äquivalenter Mengen PbO und CaO erhält man bei Temperaturen zwischen 450 und 480° an kohlensäurefreier Luft kein Calciummetaplumbat, sondern neben unverbundenem Kalk eine neue Verbindung, Calciumbleiorthoplumbat $\text{Ca}_{\text{Pb}}\text{PbO}_4$. Die Verbindung ist ein Körper von rötlicher Farbe, welcher bei Temperaturen über 550° wieder zerstört wird, indem er unter partiellem Sauerstoffverlust in eine Mischung von Calciumorthoplumbat und Bleioxyd zerfällt: $2 \text{CaPbPbO}_4 = \text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 3 \text{PbO} + \text{O}$. (Arch. Pharm. 1903. 241, 143.) s

Über eine Methode zur Herstellung kolloidaler Metalllösungen.

Von Ferd. Henrich.

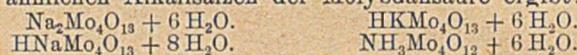
Kolloidale Metalllösungen sind verschiedentlich hergestellt worden durch Reduktion gewisser Metallsalze in sehr großer Verdünnung. Verf. hat nun beobachtet, daß gewisse mehrwertige Phenole, die auch als photographische Entwickler Verwendung finden, sehr leicht jene Pseudolösungen zu erzeugen vermögen. Die reduzierende Kraft der mehrwertigen Phenole nimmt mit der Anzahl der Hydroxylgruppen in der Molekel zu. Außerdem ist deren Stellung im Benzolkerne von Einfluß. Wenn sich die Hydroxylgruppen in ortho- und para-Stellung befinden, ist die reduzierende Kraft am intensivsten. Deshalb reduzieren Hydrochinon und Brenzkatechin stärker als Resorcin, und Pyrogallol mehr als die beiden ersteren. Bisher wurden nur Versuche mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallol gemacht. So hat Verf. folgende kolloidale Lösungen hergestellt: 1. kolloidales Gold aus Goldchlorwasserstoffsäure und den genannten 3 Phenolen (in saurer Lösung blaue, auch grüne und rosa gefärbte, in alkalischer Lösung violette und rote Sole); 2. kolloidales Platin (Platinchlorwasserstoffsäure und Brenzkatechin); 3. kolloidales Silber (Silbernitrat und Pyrogallol); 4. kolloidales Quecksilber: eine wässrige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, die nur so viel freie Salpetersäure enthielt, als zur Lösung des Nitrates nötig war, wurde mit Natriumacetat und Pyrogallol versetzt. Es entstand eine Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte dunkel braungelb durchsichtig ist, im auffallenden Lichte grauweiß erscheint. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 609.) β

Zur Kenntnis der Molybdänsäure.

Von F. Mylius.

Verf. berichtet über die bisher von ihm erhaltenen Resultate: 1. Ein der Orthotellursäure, H_6TeO_6 , entsprechendes festes Hydrat der Molybdänsäure ist nicht auffindbar. Der durch Säuren in Lösungen der molybdänsäuren Salze erzeugte milchig-käsige Niederschlag ist als ein Übergangsprodukt zu betrachten, entsprechend den tropfenförmigen Ausscheidungen bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Tellursäurelösungen. 2. Die in Wasser gelöste Molybdänsäure ist stets farblos und entspricht in wesentlichen Punkten der Allotellursäure. Die Ähnlichkeit beider Stoffe kommt (im Gegensatz zur Orthotellursäure) im folgenden Verhalten zum Ausdruck: a) Amorphe Beschaffenheit und unbegrenzte Löslichkeit in kaltem Wasser, b) komplexe Zusammensetzung, c) Lös-

lichkeit in Alkohol, d) Reaktionen und Geschmack einer starken Säure, e) Fällbarkeit in der Form schwer löslicher, übersaurer Salze, f) Fällung von Eiweißlösung. 3. Von den isolierbaren, festen Formen der Molybdänsäure hat das gelbe Dihydrat, $(\text{H}_4\text{MoO}_5)_x$, die größte Löslichkeit in Wasser. 4. Die Bildung des gelben Hydrates erfolgt in Lösungen von molybdänsäuren Salzen (Ammonium-, Natrium-, Pyridin- usw. Salz) sehr langsam unter dem Einfluß freier Salpetersäure oder Salzsäure, in Lösungen der freien Molybdänsäure unter dem gleichen Einflusse. Bei der Bildung der komplexen, gelben Verbindung ist die Abspaltung von Wasser zu vermuten. 5. Die zur Phosphorbestimmung dienende salpetersäure Ammoniummolybdatlösung enthält neben Salpetersäure und Ammoniumnitrat freie Molybdänsäure, sowie saure Ammoniumsalze derselben, sie ist insofern instabil, als die letzteren Produkte freiwillig auskrystallisieren können. 6. Ein Ammoniumsalz der Zusammensetzung $\text{NH}_3, 4 \text{MoO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde neu aufgefunden. Bei dem Erwärmen für sich gibt das Salz die Hälfte Ammoniak (1,2 Proz.) mit dem Wasser ab, die andere Hälfte wird unter Reduktion und Grünfärbung der Molybdänsäure zerstört; dem Salze kommt daher vielleicht die doppelte Molekulargröße zu, welcher eine Oktomolybdänsäure zu Grunde liegt. 7. Das neue Salz scheidet sich in farblosen, kleinen Nadeln ab, wenn zu einer Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat bestimmte Mengen Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure gesetzt werden. 8. Das erwähnte polymolybdänsäure Ammonium löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser; aus der Lösung scheidet sich gegen 60° langsam eine unlösliche wasserärmere Modifikation ab. Das Salz reagiert stark sauer und macht aus Carbonaten Kohlensäure frei. Die Lösung fällt Eiweiß. 9. Eine Zusammenstellung des beschriebenen sauren Ammoniumsalzes mit ähnlichen Alkalisalzen der Molybdänsäure ergibt:



Der Wassergehalt dieser Salze ist zwar nicht gleich, schwankt aber in engen Grenzen; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das Krystallwasser den Salzen größtenteils durch den Wassergehalt der ihnen zu Grunde liegenden Polymolybdänsäure zugeführt wird. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 638.) β

Methode zur Darstellung des bisher hypothetischen Kohlenmonosulfids, CS. Von Julius Thomsen. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ ein Referat erschienen⁵⁾. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 187.)

Über das Magnesiumcarbonat und einige Doppelverbindungen desselben. Von G. von Knorre. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 260.)

Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation. Von M. Sack. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 286.)

3. Organische Chemie.

Über die optisch aktiven Formen des sekundären Butylamins.

Von L. G. Thomé.

Das inaktive sekundäre Butylamin läßt sich in folgender Weise in die optischen Komponenten spalten: Wird von dem inaktiven sekundären Butylamin das Bitartrat mit *d*-Weinsäure dargestellt, so erhält man bei fraktionierter Krystallisation zuerst wohl ausgebildete prismatische Krystalle; der Rest erstarrt zu einer verfilzten Masse von feinen, weichen Nadeln. Der zuerst abgeschiedene Teil (durch Umkrystallisieren gereinigt) besteht aus dem *d*-Bitartrat des rechtsdrehenden sekundären Butylamins. Aus diesem Salze wurde die Base mit Alkali frei gemacht, abdestilliert, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und wieder destilliert. Das freie sekundäre Butylamin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 63° siedet, spez. Gewicht $D_{20} = 0,724$. Im 1 dm-Rohre bei 20° dreht sie die Polarisationssebene $+5^\circ 23'$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +7,44^\circ$ berechnet. — Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des oben erwähnten Salzes wurde die Base frei gemacht, die ja nun einen Überschuß der linksdrehenden Form enthielt. Dann wurde das Bitartrat mit *l*-Weinsäure dargestellt. Aus dem auskrystallisierenden *l*-Bitartrat des linksdrehenden sekundären Butylamins wurde dieses selbst wie oben isoliert: Siedep. 63° , spez. Gewicht $D_{20} = 0,725$; im 1 dm-Rohre bei 20° zeigte die Base eine Drehung der Polarisationssebene von $-5^\circ 22'$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -7,40^\circ$. Durch abwechselnde Umwandlung in *d*- und *l*-Tartrat kann man so eine nahezu quantitative Spaltung des inaktiven sekundären Butylamins in die beiden aktiven Formen durchführen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 582.) β

Über eine Darstellungsmethode für Betaïne.

Von Hans Meyer.

Wie Verf. gefunden hat, werden alle Pyridincarbonensäuren, welche nicht in beiden α -Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, glatt und ausschließlich in die zugehörigen Betaïne bezw. Jodalkylate verwandelt, wenn man sie längere Zeit mit überschüssiger wässriger Sodalösung und Jodalkyl auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt oder andauernd bei Zimmertemperatur schüttelt. $\alpha\alpha'$ -substituierte Pyridincarbonensäuren dagegen werden unter diesen Umständen durchaus nicht angegriffen;

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 261.

⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 66.

läßt man aber ihre trockenen Kalium- oder Silbersalze längere Zeit mit Jodmethyl in Berührung, so werden sie quantitativ in ihre Methylester verwandelt. So wurde erhalten:

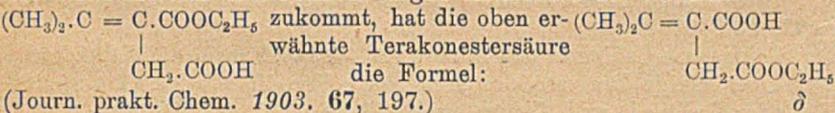
Aus	Pikolinsäure	+ JC ₆ H ₅	:Pikolinsäureäthylbetaïn
„	Nikotinsäure	+ JCH ₃	:Trigonellin
„	Isonikotinsäure	+ JC ₆ H ₅	:Isonikotinsäureäthylbetaïn
„	Cinchoninsäure	+ JCH ₃	:Cinchoninsäuremethylbetaïn
„	„	+ JC ₆ H ₅	:„ äthylbetaïn
„	Chinolinsäure	+ JCH ₃	:Chinolinsäuremethylbetaïn
„	Cinchomeronsäure	+ JCH ₃	:Apophyllensäure.

Ebenso wurde aus Pyridin- β -sulfosäure das entsprechende Betaïn erhalten. Dagegen wurden selbst nach 48-stünd. Reaktionsdauer: Lutidindicarbonsäure, Collidindicarbonsäure, Dipikolinsäure und Chelidonsäure nach dem Verjagen des überschüssigen Jodalkyls und Ansäuern unverändert wiedererhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 616.) β

Zur Kondensation von Aceton mit Bernsteinsäureester.

Von R. Stollé.

Bei der Darstellung größerer Mengen von Terakonsäureester beobachtete Verf. als Nebenprodukt einen Ester, C₁₂H₁₈O₄, dem die Zusammensetzung eines Lactonsäureesters (CH₃)₂C—CH₂.COOC₂H₅ zukommen dürfte. Durch Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali wird das in Alkohol schwer lösliche, sich daher schon in der Hitze in kleinen glänzenden Schuppen abscheidende Kaliumsalz (CH₃)₂C=C.COOK erhalten, aus diesem durch Fällen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat das Silbersalz C₁₀H₁₂O₄Ag₂. (CH₃)₂C=C.COOK Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde durch Ausfällen mit Schwefelsäure die Säure C₁₀H₁₄O₄ erhalten, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, schmilzt bei 231° unter Gasentwicklung. Durch Esterifikation der Säure konnte eine Estersäure gewonnen werden, die aus wässrigem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte 49° krystallisiert und beim Verseifen mit alkoholischem Kali die Säure zurückliefert. Die Richtigkeit der obigen Formel, die noch weiter geprüft werden soll, vorausgesetzt, hat Kondensation von 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. Bernsteinsäureester stattgefunden, und der Reaktionsverlauf entspricht dann dem von Stobbe bei Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Bernsteinsäureester und Itakonsäureestern in zahlreichen Fällen beobachteten. Ferner wurde bei der Veresterung der Terakonsäure eine feste Terakonestersäure erhalten, die aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpt. 118—120° krystallisiert und bei längerem Kochen Terakonsäure zurückliefert. Da der durch Behandeln von Terebinsäureester mit Natriumäthylat und Zersetzung des Natriumsalzes entstehenden öligen Estersäure die Formel:



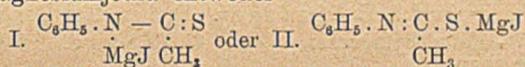
(Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 197.)

Über das Verhalten von Senfölen gegen magnesiumorganische Verbindungen.

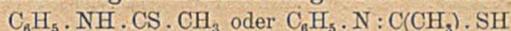
(Vorläufige Mitteilung.)

Von Franz Sachs und Hermann Loevy.

Beim Zusammengeben von Phenylsenfölen mit einer magnesiumorganischen Verbindung tritt sofort Reaktion ein, die sich dadurch kund gibt, daß der Äther ins Sieden gerät. Die Addition kann bei den Senfölen in verschiedener Weise erfolgen, da sowohl zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, wie auch zwischen Kohlenstoff und Schwefel eine Doppelbindung vorhanden ist; danach mußte z. B. aus Phenylsenfölen und Methylmagnesiumjodid entweder



und bei der darauf folgenden Zersetzung durch Wasser und Säure



entstehen. Die Verf. ziehen die Formel II vor. — Ist das organische Radikal der Magnesiumverbindung nicht zu klein (von Isobutyl ab), so scheiden sich bei genügender Konzentration die Additionsprodukte nach dem Abkühlen in krystallisierter Form ab, bei den Methyl-, Äthyl- und Propylderivaten bleiben nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum glasige Massen zurück. Die Thioanilide, die schon teilweise bekannt sind, lassen sich auf diesem Wege in guter Ausbeute, meist zu 60—70 Proz. vom angewandten Senföle, erhalten, ein weiterer Teil des Senföles kann unverändert wiedergewonnen werden. Dargestellt wurden so das Thioacetanilid (aus Phenylsenfölen und Methylmagnesiumjodid), Thiopropionanilid (aus Äthylmagnesiumjodid), Thiobenzanilid (aus Phenylmagnesiumbromid), Thiobuttersäure-, -isovaleriansäure- und -isocaproensäureanilid. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 585.) β

Über einige Abkömmlinge des Bromacetanilids.

Von K. Sceda.

Acetanilid-Trimethylammoniumbromid C₆H₅.NH—CO—CH₂>>N⁺.Br⁻ wurde erhalten, indem Bromacetanilid und Trimethylamin in alkoholischer Lösung 24 Std. stehen gelassen und dann im Dampfbade 3 Std. erwärmt

wurden. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es farblose, bei 201—203° schmelzende Nadeln. Es läßt sich durch Digerieren mit Chlorsilber leicht in das entsprechende Chlorid verwandeln, welches mit 1 Mol. H₂O in nadelförmigen Krystallen erhalten wird. Acetanilid-Pyridinbromid C₆H₅N⁺ < ^{Br} CH₂—CO—NH.C₆H₅ krystallisiert aus Alkohol in farblosen, zu Drusen geordneten Nadeln und wird analog der ersten Verbindung aus Bromacetanilid und Pyridin erhalten. Auch Acetanilid-Chinolin- und -Isochinolinbromid wurden dargestellt. (Arch. Pharm. 1903. 241, 122.) s

Über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf *o*-Chlornitrobenzol.

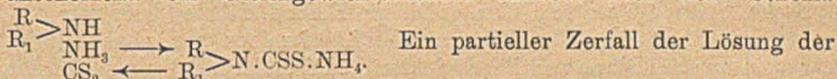
Von K. Brand.

Läßt man auf aromatische Nitrokörper Natriummethylat einwirken, so erhält man im allgemeinen die entsprechenden Azoxykörper. Bei dem Versuche, das *o*-Dichlorazoxybenzol nach dieser, zuerst von Mitscherlich angegebenen Methode darzustellen, erhielt Verf. je nach den Versuchsbedingungen: *o*-Dichlorazoxybenzol, *o*-Dichlorazobenzol und *o*-Azoxyanisol. Dieses eigentümliche Verhalten des *o*-Chlornitrobenzols war die Veranlassung zu vorliegender Arbeit, welche zu folgenden Ergebnissen geführt hat: 1. Bei der Behandlung von *o*-Chlornitrobenzol mit konzentriertem Natriummethylat erhält man entweder *o*-Azo- oder *o*-Azoxydichlorbenzol. 2. Verdünnte Lösungen von Natriummethylat liefern *o*-Azoxyanisol. 3. Natriumäthylat liefert in allen Fällen als Hauptprodukt Chloranilin. Nebenher entstehen in konzentrierter Lösung *o*-Azodichlorbenzol, in verdünnter Lösung *o*-Azoxydichlorbenzol. 4. Bei der Einwirkung wässrig alkoholischer Kalilaugen auf *o*-Chlornitrobenzol erhält man je nach der Art des Alkoholes entweder *o*-Nitroanisol oder *o*-Nitrophenol. 5. Reduziert man *o*-Azo- oder Azoxydichlorbenzol, sowie *o*-Azoxyanisol nach dem Boehringerschen elektrochemischen Reduktionsverfahren, so erhält man neben den Aminen in guter Ausbeute die Benzidine. Die Ausbeuten an beiden Stoffen wechseln mit den Versuchsbedingungen. 6. *o*-Nitroanisol liefert, nach Boehringer bei Gegenwart von Zinnchlorür oder Kupferpulver und Salzsäure reduziert, Chlor-*o*-anisidin. Um chlorfreies Anisidin zu erhalten, reduziert man daher in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferpulver. (Journ.prakt.Chem.1903.67,145.) δ

Über Dithiocarbamate sekundärer aromatischer Basen.

Von Gustav Heller.

Vor einiger Zeit haben Gustav Heller und Wilhelm Bauer gezeigt⁶⁾, daß die wässrigen Lösungen von Ammoniaksalzen der Dithiocarbamate primärer aromatischer Basen durch Entschwefeln mit Bleicarbonat neben Senfölen Monoarythioharnstoffe liefern. Es ergab sich dann, daß auch sekundäre aromatische Basen mit Schwefelkohlenstoff und wässrigem Ammoniak zu analogen Additionsprodukten von der Formel R.R₁.N.CSS.NH₄ zusammentreten. Da diese Beobachtung inzwischen auch von M. Delépine⁷⁾ gemacht worden ist, beschränkt sich Verf. darauf, seine Versuche nur insoweit anzuführen, als sie die bereits vorhandenen Angaben ergänzen können. Die Reaktion ist nicht so allgemein durchführbar wie bei primären aromatischen Basen; sie tritt vielmehr nur dann ein, wenn außer dem aromatischen Rest ein aliphatischer als zweiter Substituent vorhanden ist. Die Addition geht leicht von statten bei Methyl- und Äthylanilin, etwas langsamer beim Benzylanilin, dagegen nicht mehr beim Diphenylamin. Die wässrigen Lösungen der Ammoniumsals sind bei weitem unbeständiger als die der Dithiocarbamate primärer aromatischer Basen, und sie zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen in die Komponenten, indem sich ameisend ein Gleichgewichtszustand einstellt nach dem Schema



Additionsprodukte in anderer Richtung konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Ferner war das Resultat ein negatives, als das Gemenge von beispielsweise Äthylanilin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak längere Zeit stehen blieb. Während unter diesen Bedingungen die Dithiocarbamate der primären Basen sich allmählich in Diarythioharnstoffe umwandeln, geht das zuerst abgeschiedene äthylphenyldithiocarbaminsäure Ammoniak im Laufe von einigen Wochen allmählich wieder in Lösung. Läßt man jetzt noch einige Zeit stehen, so zeigt die Flüssigkeit, welche wieder zwei Schichten bildet, beim Lüften des Korkes starken Druck und riecht intensiv nach Schwefelwasserstoff. Außer Äthylanilin, Ammoniak und etwas Schwefel konnte in der Flüssigkeit nach wiederholter Kontrolle nichts nachgewiesen werden. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 285.) δ

Abbau von Phenylhydrazonen.

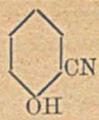
Von O. Anselmino.

Das Phenylhydrazone des Salicylaldehydes läßt sich bei vermindertem Drucke unzersetzt destillieren, und zwar siedet es unter 28 mm Druck bei 234°. Bei gewöhnlichem Drucke im Ölbade erhitzt,

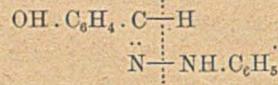
⁶⁾ Journ. prakt. Chem. 1902. 65, 365.

⁷⁾ Bull. Soc. Chim. 1902. 3. Sér. 27, 807.

schmilzt es bei 142°; wird weiter erhitzt, so tritt bei 294° lebhaftere Zersetzung ein. Verf. hat nun festgestellt, daß bei dieser trockenen Destillation das Phenylhydrazon des Salicylaldehydes gespalten wird in *o*-Cyanphenol (Nitril der Salicylsäure) und Anilin, entsprechend folgendem Schema:



— *p*-Oxybenzylaldehydphenylhydrazon scheint dieselbe Spaltung zu erleiden; wenigstens konnte Verf. bei einem Vorversuche schon das Auftreten von Anilin feststellen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 580.) β



Die Aldoximierung des Anisols durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

Von R. Scholl und J. Hilgers.

Die Aldoximierung des Phenetols durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

Von R. Scholl und A. Kremper.

Wird Anisol in der für die Aldoximierung des Benzols und seiner Homologen⁸⁾ angegebenen Weise behandelt, so erhält man im wesentlichen sowohl das *p*-, wie auch das *o*-Anisantaldoxim, daneben eine kleine Menge Anisaldehyd und *p*-Anisnitril. Außerdem wurde noch das Chlorhydrat eines Körpers C₁₅H₁₆O₃ isoliert. — Phenetol liefert bei derselben Behandlung nur ein *p*-Äthoxybenzaldoxim in der anti-Form, daneben etwas *p*-Äthoxybenzaldehyd und *p*-Äthoxybenzonitril. Aus dem Rückstande konnte das Chlorhydrat einer Oxoniumbase, C₁₇H₂₀O₃.HCl isoliert werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 648, 650.) β

Nitromethan und Phthalsäureanhydrid.

Von S. Gabriel.

Verf. versuchte, Nitromethan mit Phthalsäureanhydrid zu kondensieren mittels Natriummethylatlösung, indem er letztere auf eine ätherische Lösung des Phthalsäureanhydrids (und Nitromethans) wirken ließ. Es gelang ihm schließlich, das hierbei in geringer Menge entstehende

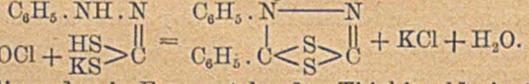


Prismen zu isolieren, die von etwa 205° ab zu sintern begannen und bei etwa 206—208° unter starkem Schäumen zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen. Das Nitromethylenphthalid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst mit gelber Farbe, die allmählich in Amethystfarbe umschlägt; fügt man nun Phenol hinzu und erwärmt weiter, so entsteht eine grünblaue, dann indigoblaue Lösung, die auf Zusatz von Wasser rot wird und bald einen braunen Niederschlag fallen läßt. Die dem Körper erteilte Konstitution wurde durch mehrere Versuche bestätigt. Das Nitromethylenphthalid ist nicht identisch mit dem von Zincke 1892 beschriebenen sog. „Nitromethylenphthalyl“ vom Schmelzp. 194°. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 570.) β

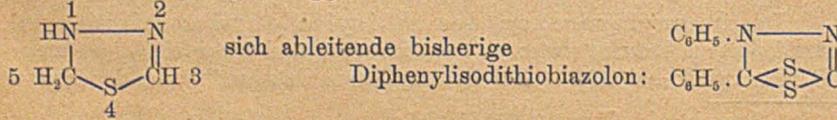
Heterobizyklische Verbindungen der Thiobiazol- und Triazolreihe.

Von M. Busch.

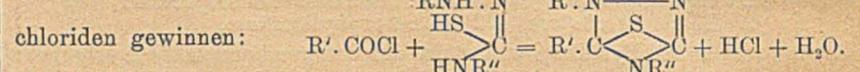
Den Ausgangspunkt für die Untersuchung bildete das Studium der „Isodithiobiazolone“, jener Verbindungen, die zuerst bei dem eigenartigen Zerfall gewisser Biazolindisulfide beobachtet wurden. Wie Verf. seinerzeit mitteilte, erleiden diese Disulfide in indifferenten Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht eine Spaltung in zwei Teile, wobei die eine Hälfte auf Kosten der anderen reduziert wird. Der Ringkomplex der neben den Biazolinmercaptanen resultierenden Isodithiobiazolone wird unter dem Einfluß ätzender Alkalien zerstört; da man hierbei als Bruchstücke Dithiocarbazinsäuren und Carbonsäuren findet, so war auf eine hydrolytische Spaltung zu schließen. Dieser Befund führte dann zur unmittelbaren Synthese des Diphenylisodithiobiazolons aus phenyldithiocarbazinsäurem Kalium und Benzoylchlorid. Die nähere Bekanntschaft mit den Dithiocarbazinsäuren gab dem Verf. später Veranlassung zu erwägen, ob dieser Kondensationsprozeß nicht folgendermaßen zu formulieren sei:



Das nähere Studium der in Frage stehenden Thiobiazolderivate hat nun keinen Zweifel darüber gelassen, daß nur diese Strukturformel in Betracht kommen kann. Als Frucht dieser Versuche hat sich weiterhin ergeben, daß die eigenartige Kondensationsreaktion zwischen Phenyldithiocarbazinsäure und Benzoylchlorid eine ziemlich große Verallgemeinerung zuläßt. — Was die Benennung der vorliegenden Ringssysteme anbetrifft, so führt Verf. unter Beibehaltung der heute allgemein gebräuchlichen Namen „Thiobiazol“ und „Triazol“ das leicht bewegliche „Brückenatom“ mit der Vorsilbe „Endo“ in den Namen ein, eventuell nach dem Vorgang von Michaelis unter Beifügung der durch die Brücke verbundenen Ringglieder in Zahlen. Das vom Thiobiazolin:



ist demnach als (3,5)-Endothio-1,5-diphenylthiobiazolin anzusprechen. Die Endothio-Thiobiazoline sind hochschmelzende, wohlcharakterisierte Substanzen; indifferent gegen Säuren, werden sie durch ätzendes Alkali leicht gespalten. — Die Endothiotriazole enthalten neben einem Triazolzugleich einen Thiobiazol-Ring, sie könnten infolgedessen ebenso gut als Endimidothiobiazoline aufgefaßt werden. In direkter Synthese lassen sich Endothiotriazole aus 1,4-Dialkylthiosemicarbaziden und Säure-



Besonders anziehend gestaltete sich das Studium der Jodthiobiazolinthioäther: die ganz eigenartige Umwandlungen erfahren, indem sowohl das Halogen, wie auch der Ringschwefel und die Thialkygruppe an Reaktionen teilzunehmen vermögen. — In Gemeinschaft mit dem Verf. haben „Über Endothiodiphenylthiobiazolin“ W. Kamphausen und S. Schneider gearbeitet, Albert Spitta „Über Brom- und Joddiphenylthiobiazolinthioäther“, S. Schneider „Über Endothio-phenylthiobiazolin und Endothiomethylphenylthiobiazolin“, E. Blume „Über Endothio-5-phenyl-*p*-tolylthiobiazolin“ und S. Schneider „Über Endoxydiphenyldihydrotriazol“. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 201, 216, 239, 246, 257, 263.) δ

Über die Verunreinigungen des technischen Indens und eine neue Synthese des Truxens.

Von M. Weger und A. Billmann.

Zur Erklärung der Tatsache, daß sich Inden mit der Zeit verschlechtert und ein reines Inden nur äußerst schwierig darzustellen ist, machen die Verf. auf folgende Beobachtungen aufmerksam. Das Inden nimmt sehr rasch Sauerstoff aus der Luft auf; welcher Art die Autoxydationsprodukte sind, hat sich noch nicht sicher nachweisen lassen. Die Neigung des Indens zur Polymerisation ist weit größer, als man bisher angenommen hat. Auch ohne Erhitzen beim bloßen Stehen des Indens geht eine Polymerisierung vor sich. Schließlich wurde auch eine Spaltung des Indens beobachtet. A. Billmann fand bei der Fraktionierung des Schwerbenzols behufs Darstellung von Indenrohmaterial in dem im Kolben verbleibenden, wohl etwas überhitzten Rückstand einen krystallinischen Körper, der sich als Truxen erwies. Diese Umlagerung des Indens geht vielleicht schon während der gewöhnlichen Destillationen in gewissem Grade von statten. Weitere Untersuchungen über die Bildung von Truxen usw. behalten sich die Verf. vor. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 640.) β

Über einige Ketonbasen. Von Ernst Schmidt. (Arch. Pharm. 1903. 241, 116.)

Über das *d*-Cadinen. Von E. Deußen. (Arch. Pharm. 1903. 241, 148.)

Über einige Derivate des Menthols. Von J. Kondakow und J. Schindelmeiser. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 193.)

Über *m*-Azophenol. Von K. Elbs und W. Kirsch. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 265.)

Über Bornylen. Von J. Kondakow. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 280.)

Über schwefelhaltige Benzyllderivate und deren Zersetzung durch trockene Destillation. Von Emil Fromm und Oscar Achert. Hierüber ist schon kurz in der „Chemiker-Zeitung“⁹⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 534.)

Studien und Synthesen in der Reihe des Naphthacenchinons. (I. Mitteilung.) Von Chr. Deichler und Ch. Weizmann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 547.)

Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. (4. Mitteilung.) Von H. Kauffmann und A. Beißwenger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 561.)

Über 2,7-Dimethylacridin. Von O. Haase. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 588.)

Über *ms*-Phenylhydro- β -naphthacridin und Nitroderivate desselben. Von O. Haase. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 591.)

Über α - und β -2-Amino-*d*-glykoheptonsäure. Von C. Neuberg und H. Wolff. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 618.)

Über *n*-Propylbenzol. Von August Klages. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 621.)

Über die Spaltung polymerer Verbindungen; Truxen aus dem Cumaronharz. Von G. Krämer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 645.)

Über das *p*-Dimethoxybenzhydrol. Von H. Schnackenberg und R. Scholl. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 654.)

Über die Ketonnatur des Diacetonhydroxylamins und seine Oxydation zu tertiärem Nitroisopropylaceton. Von C. Harries und Ugo Ferrari. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 656.)

Zur Kenntnis der Alkylderivate der Gallussäure, der Pyrogallolcarbonsäure und des Pyrogallols. Von J. Herzig und J. Pollak. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 660.)

Über die Funktion der β -Naphthol-Aldaminbasen. Von M. Betti. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 1.)

Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β -Naphthol, Aldehyden und Aminen. Von M. Betti. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 17.)

⁸⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 1; 1903. 27, 82.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 176.

Über die β -Naphthoxazine und die nahestehenden Verbindungen mit gemischten Aldehyd- und Ketonradikalen. Von M. Betti. (Gazz. chem. ital. 1903. 33, 1. Vol., 27.)

Über die Bromderivate der *p*-Oxybenzoesäure. Von E. Comanducci und F. Marcello. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 68.)

Über gewisse gefärbte Substanzen, die sich von Nitroverbindungen ableiten. Von C. Loring Jackson und R. B. Earle. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 89.)

4. Analytische Chemie.

Titrimetrische

Bestimmung von freier und gebundener Schwefelsäure.

Von G. Frerichs.

Das Verfahren des Verf. beruht auf der Unlöslichkeit von Silbersulfat in Alkohol. Man dampft die Lösung (z. B. von Kaliumsulfat) mit einem Überschuß von Silbernitrat zur Trockne ein. Der aus Silbersulfat, Kaliumnitrat und überschüssigem Silbernitrat bestehende Rückstand wird mit einigen Tropfen Alkohol (95—96-proz.) sehr fein zerrieben, auf das Filter gebracht und so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis einige ccm des Filtrates durch Salzsäure nicht mehr getrübt werden. Dann bringt man das Filter mit dem Rückstande — Ag_2SO_4 und KNO_3 — in ein Becherglas, übergießt mit etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure und 100 ccm Wasser und erhitzt etwa 5 Min. zum Sieden, bis das Silbersulfat in Lösung gegangen ist. Darauf fügt man etwas Eisenammonalaunlösung hinzu und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Rhodankaliumlösung. 1 ccm = 0,0040 g SO_3 . (Arch. Pharm. 1903. 241, 159.)

Beitrag zur Untersuchung der Erdfarben auf Arsen.

Von Carl Fischer.

Die Erdfarben enthalten vielfach Spuren von Arsenverbindungen, deren Entfernung technisch schwer durchführbar und zu kostspielig wäre. Das deutsche Farbensgesetz von 1887 schreibt daher bei Herstellung von Gebrauchsgegenständen, z. B. Tapeten, keinen bestimmten Maximalgehalt der verwendeten Farben an Arsenverbindungen vor, wohl aber tut dies die „Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie“. Diese nimmt einen Gehalt von 0,2 Proz. Arsen als die höchste nach dem Gesetze zulässige Verunreinigung an. Um die Bedeutung dieser Grenzzahl festzustellen, hat Verf. 27 verschiedene im Handel vorkommende Farben auf ihren Arsengehalt untersucht, und zwar zunächst qualitativ im Marshschen Apparate nach Umschmelzen mit Soda und Potasche. 13 Farben ergaben gar keinen Arsenspiegel, 10 einen sehr schwachen und 4 einen stärkeren. In diesen letzteren wurde das Arsen quantitativ nach dem Verfahren von Mayrhofer bestimmt. Dieses beruht darauf, daß der bei Wasserstoffdarstellung aus arsenhaltigen Materialien sich entwickelnde Arsenwasserstoff in $\frac{n}{1000}$ -Silbernitratlösung geleitet und das nicht verbrauchte Silber mit Rhodankalium zurückeritriert wird. Der Arsengehalt der 4 Farben betrug 0,01—0,05 Proz. Zur Kontrolle wurde nach demselben Verfahren Arsenbestimmungen von Substanzen mit bekanntem Arsengehalt ausgeführt. Es ergab sich die Brauchbarkeit der Methode, wenn man einen großen Überschuß von Zink (Stangenzink) anwendete und für eine möglichst gleichförmige Wasserstoffentwicklung Sorge traf. — Ein großer Teil der im Handel vorkommenden Erdfarben ist also frei von Arsen; die von der „Fr. Ver. bayer. Vertr. d. angew. Chemie“ angenommene Maximalzahl wurde in keinem Falle erreicht. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsämte 1903. 19, 672.)

Zur Bestimmung des Zinks als Sulfid.

(Ein Nachtrag.)

Von A. Thiel und A. M. Kieser.

Vor kurzem hat der eine der Verf. eine Vereinfachung der Zinkbestimmung beschrieben¹⁰⁾, welche in der Vermeidung einer Filtration des gefällten Schwefelzinks besteht. War das Verfahren hierbei schon recht einfach bei Abwesenheit fremder Metalle in der Lösung, so haben die Verf. für diesen besonderen Fall noch eine wesentliche Abkürzung und Erleichterung der Methode gefunden. Sie verfahren jetzt, wie folgt: 10—20 ccm der Zinklösung werden in ein Erlentmeyerkölbchen von 50 ccm Inhalt einpipettiert, worauf Ammoniak bis zur vollkommenen Komplexbildung, schließlich ein Überschuß von Schwefelammonium zugefügt wird. Das Kölbchen wird dann mit einem Korkkragen versehen und, wie in der ersten Mitteilung angegeben ist, in den Dampfraum eines Wasserbades versenkt, wobei ein Gasstrom, am einfachsten Luft, auf die Oberfläche der Flüssigkeit im Kölbchen geleitet wird. Ist der Kölbcheninhalt trocken, so wird noch $\frac{1}{2}$ —1 Std. auf etwa 120° erhitzt, worauf in bekannter Weise im Schwefelwasserstrome geglüht wird, und zwar bei Zinkchlorid und -nitrat unter allmählichem Anwärmen. Wird zur Konstanz gewogen, so fügt man vor dem nochmaligen Glühen zweckmäßig einige Tropfen Schwefelammonium zu und verdampft diese im Kölbchen. Die Verf. geben einige Beleganalysen an. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 34, 198.)

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 355; Ztschr. anorg. Chem. 1902. 33, 1.

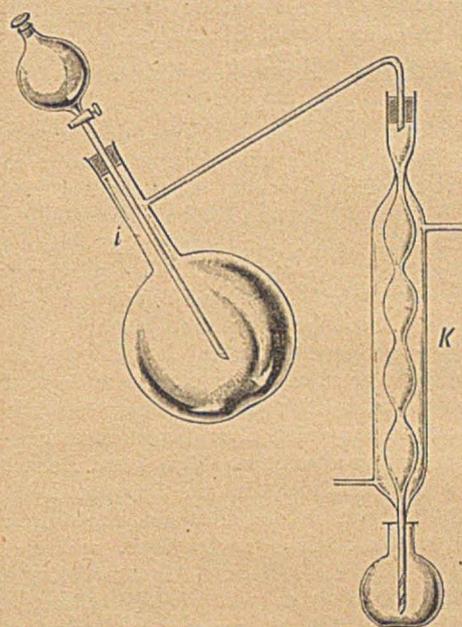
Bestimmung und Trennung der Cyanate, Cyanide, Rhodanide und Sulfide.

Von J. Milbauer.

Wird cyansaures Kalium $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer Lösung von saurem schwefelsauren Kalium gekocht, so zersetzt sich das Cyanat quantitativ nach folgender Gleichung:



Durch Destillation des hierbei gebildeten Ammoniumsulfates mit Alkali kann daher die Cyansaure, wie schon Hertling vorgeschlagen hat, quantitativ bestimmt werden. Auch bei der Bestimmung des Cyanwasserstoffes eignet sich zur Zersetzung der Cyanide saures schwefelsaures Kalium, und zwar ist $\frac{1}{4}$ -stünd. Kochen der gemischten Lösung



hinreichend, um den Cyanwasserstoff vollständig überzudestillieren. Da jedoch eine einfache Vorlage mit Kalilauge nicht hinreicht, um sämtlichen Cyanwasserstoff zu binden, so wendet Verf. für die Destillation von Cyanwasserstoff nebenskizzierten Apparat an. Hierbei taucht der mit 4 bis 5 ovalen Ausbuchtungen versehene Kühler *k* in die etwa zu $\frac{1}{3}$ mit 10-proz. Kalilauge beschickte Vorlage. Bei der Ausführung wird die in dem etwa 500 ccm fassenden Fraktionskolben *i* befindliche Lösung von saurem schwefelsauren Kalium so lange zum Sieden erhitzt, als noch Luftbläschen aus der vorgelegten Kalilauge entweichen; alsdann läßt man aus dem Scheidetrichter die zu prüfende Cyan-

kaliumlösung tropfenweise in den Kolben ausfließen. Der Scheidetrichter wird mit Wasser nachgespült. Nach beendeter Destillation neutralisiert man annähernd mit verdünnter Salpetersäure und titriert den Cyanwasserstoff nach Liebig. Liegt ein Gemenge von Cyaniden und Cyanaten vor, so wird durch Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kalium zunächst der Cyanwasserstoff abdestilliert; nach erfolgter Abkühlung des Kolbens, welcher das durch Zersetzung des Cyanates gebildete Ammoniumsulfat enthält, macht man mit Lauge alkalisch und ermittelt das Ammoniak bzw. die Cyansaure durch Destillation. Weitere Versuche zeigten, daß Rhodanverbindungen durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen mit saurem Kaliumsulfat nicht zersetzt werden. Man kann daher in einem Gemische von Cyaniden, Cyanaten und Rhodaniden die ersteren beiden in oben besprochener Weise quantitativ bestimmen, während der Rhodanwasserstoff in dem Destillationsrückstande nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach Volhard oder nach Henriques¹¹⁾ titriert wird. Sollte die zu untersuchende Mischung viel Cyanid und Cyanat enthalten und infolgedessen bei der ersten Destillation plötzlich starke Gasentwicklung eintreten, so kann man einem Verluste an Cyanwasserstoff dadurch vorbeugen, daß man vor der Destillation ein Stängelchen Ätzkali in die mittlere Erweiterung des Kühlers bringt. Enthält die zu prüfende Substanz außer Cyaniden, Cyanaten, Rhodaniden noch Sulfide, so erhitzt man in dem Fraktionskolben des oben beschriebenen Apparates zunächst eine Lösung von saurem Kaliumsulfat und Cadmiumsulfat, welches letzteres zur Bindung des Schwefelwasserstoffs geeignet ist, läßt, sobald keine Luftblasen mehr entweichen, aus dem Scheidetrichter das Gemenge der Cyanide, Cyanate, Rhodanide und Sulfide in den Kolben einfließen, wobei Cadmiumsulfid ausfällt, während Cyanwasserstoff überdestilliert und das Cyanat in bekannter Weise zerlegt wird. Nach beendeter Destillation filtriert man das Cadmiumsulfid mittels Gooch'schen Tieglens, welcher auf einem Fraktionskolben aufsitzt, und trocknet das Sulfid nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol. Die Bestimmung der Cyansaure und des Rhodanwasserstoffes erfolgt in bekannter Weise. Zur Kontrolle der bei der Bestimmung der Cyanide, Cyanate und Rhodanide erhaltenen Resultate versetzt man das Gemenge mit einigen Tropfen Formalin und führt alsdann eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl unter Zusatz von Kupferoxyd aus. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 77.)

Über die quantitative Überführbarkeit der Harnsäure in Harnstoff.

Von E. Richter.

A. Jolles hat den Nachweis erbracht¹²⁾, daß bei Einwirkung bestimmter Bedingungen die Zerlegung der Harnsäure in schwach saurer Lösung durch Permanganat nur bis zum Harnstoff erfolgt. Falta¹³⁾ bezweifelt den quantitativen Verlauf dieser Reaktion. Verf. hat daher verschiedene Versuche unternommen, um festzustellen, ob die Reaktion

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1892. 16, 1597.

¹²⁾ D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 2674.

¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 1900. 29, 222.

quantitativ verläuft. Aus den Versuchen ergeben sich im wesentlichen folgende Resultate: 1. In einem Gemisch von Harnstoff und Ammoniumsulfat läßt sich durch absoluten Alkohol in der beschriebenen Weise der Harnstoff quantitativ isolieren. Das Verfahren ist sehr zeitraubend und erfordert ein peinlich exaktes Arbeiten. 2. Durch Behandeln geringer Mengen von Harnsäure in schwach saurer Lösung mit Permanganat nach dem von Jolles beschriebenen Verfahren läßt sich der Stickstoff der Harnsäure quantitativ in Harnstoff überführen. Der Oxydationsverlauf ist als beendet anzusehen, wenn der durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Braunsteinniederschlag nach etwa $\frac{1}{2}$ -stünd. schwachen Kochen der Lösung nicht mehr verschwindet. 3. Die Versuche von Falta weichen von den Jollesschen Versuchen in den wesentlichsten Punkten ab und sind in ihrer Ausführung nicht einwandfrei. Sie vermögen daher die Richtigkeit der Jollesschen Resultate durchaus nicht in Frage zu stellen. (*Journ. prakt. Chem.* 1903. 67, 274.) δ

Trennung der ungesättigten Säuren der Fette.

Von K. Farnsteiner.

Auf eine Arbeit von J. Lewkowitsch hin hat Verf. das bereits früher mitgeteilte Verfahren zur Trennung der ungesättigten Säuren in Fetten¹⁴⁾ nachgeprüft und hierbei folgendes Resultat erhalten: 100 ccm einer aus 100 ccm Benzol und 5 ccm absolutem Alkohol hergestellten Mischung vermögen bei +9 bezw. 11° 0,01 bezw. 0,018 g ölsaures Baryum zu lösen. Verwendet man statt des absoluten einen 95-proz. Alkohol, so werden von 100 ccm der Benzol-Alkoholmischung bei +9 bis 10° bezw. 11° 0,018 bezw. 0,02 g ölsaures Baryum in Lösung übergeführt. Da man bei Trennung der Baryumsalze in der Praxis die letzteren nie vollständig frei von Wasser erhalten kann, so muß man bei Berücksichtigung der Löslichkeit des ölsauren Baryums stets die Gegenwart von 95-proz. Alkohol in Rechnung ziehen, trotzdem als zweckmäßigstes Lösungsmittel die Mischung von absolutem Alkohol und Benzol verwendet wird. Auf diese Weise ließen sich in den flüssigen Fettsäuren von Schweinefett 22,7—26,5 Proz., in den flüssigen Fettsäuren von Hammeltalg 24,6—26,7 Proz. Nichtölsäure nachweisen, während das direkt verarbeitete Olivenöl 8,4 Proz. in Benzol-Alkohol lösliche Säuren, d. h. Nichtölsäure, enthält. Nach den weiteren Mitteilungen des Verf. sind die geringen Mengen Linolsäure, welche in tierischen Fetten vorkommen, keineswegs imstande, große Mengen ölsaures Baryum in Lösung zu halten. Die großen Mengen der in tierischen Fetten enthaltenen Nichtölsäure lassen sich vielmehr einzig in der Weise erklären, daß die Fette noch unbekannte Säuren enthalten. Ein Oxydationsversuch mit den in Benzol-Alkohol löslichen flüssigen Fettsäuren lieferte einen Körper, welcher mit Dioxystearinsäure identisch sein dürfte. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1903. 6, 161.) st

Versuche über Zuckerbestimmungen.

Von G. Sonntag.

Alle praktisch brauchbaren Zuckerbestimmungen beruhen auf der Bestimmung des durch Kochen mit Fehlingscher Lösung erhaltenen Kupferoxyduls. Die gewichtsanalytische Bestimmung desselben kann entweder durch Wägung als solches nach Trocknen bei 75—100° oder nach vorheriger Reduktion im Wasserstoffstrom oder durch Methylalkohol und Wägung als metallisches Kupfer vorgenommen werden. Zur Prüfung dieser Methoden hat Verf. das abgeschiedene Kupferoxydul im Asbeströhrchen gesammelt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen, dann wurde das Oxydul im Wasserstoffstrom reduziert und als Metall gewogen, ferner das gebildete Wasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr absorbiert und ebenfalls gewogen. Beide Methoden ergaben übereinstimmende Werte für den Sauerstoffgehalt des Oxyduls und bewiesen die Brauchbarkeit dieser Bestimmungsweise. Doch zeigten sich sehr geringe, aber eben merkliche Differenzen, die auf eine trotz sorgfältigster Behandlung nicht zu vermeidende Gewichtsabnahme des Filterrohres zurückgeführt wurden. Es wurden daher auch die maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Kupferoxyduls einer näheren Prüfung unterzogen. Es ergab sich eine große Genauigkeit bei der Oxydation mittels Ferriammoniumsulfates und Schwefelsäure und Rücktitration mit Permanganat, falls besondere, näher beschriebene Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden, und zwar sowohl bei reinen Zuckerlösungen, wie bei natürlich vorkommenden (Weinen, Fruchtsäften usw.). Die direkte Oxydation mit Permanganat und Rücktitration der nicht verbrauchten Menge durch Oxalsäure ergab keine guten Resultate, ebenso wenig die Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd und Rücktitration mit Permanganat. Wahrscheinlich bildet sich hierbei etwas metallisches Kupfer, das das Wasserstoffsperoxyd katalytisch zersetzt. — Ältere Autoren haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Höhe des Barometerstandes einen Einfluß auf die Zuckerbestimmung ausübt. Verf. hat daher die Titration auch im luftverdünnten Raume ausgeführt und gefunden, daß bei einem Barometerstande von 550 mm tatsächlich zu kleine Werte erhalten werden. Solch geringe Luftdruckschwankungen, wie sie durch die verschiedene Höhe der einzelnen Laboratorien bedingt werden, haben jedoch wahrscheinlich keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Zuckerbestimmungen. (*Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte* 1903. 19, 447.) δ

¹⁴⁾ *Chem.-Ztg. Repert.* 1899. 23, 75.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs. Von P. Feldmann. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 255.)

Über die gravimetrische Bestimmung des Tellurs. Teil II. Von R. W. Emerson Mac Ivor. (*Chem. News* 1903. 87, 163.)

Eine chemische Methode zur Bestimmung der Qualität von Kalksteinen. Von Alfred M. Peter. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 143.)

Die Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure nach der Walkerschen Methode. Von A. G. Woodman. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 150.)

Über die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Phosphorsäure und Kieselsäure. Von F. P. Veitch. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 169.)

Eine rasche Bestimmung von Schwefel in Kohlen und Koks. Von Carl Sundstrom. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 184.)

Die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers und seine Trennung von Arsen, Antimon und Kupfer. Von Ch. J. Pretzfeld. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 198.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Die Ermittlung

des Alkoholgehaltes in Branntwein, Likören und Fruchtsäften.

Von Fr. Zetzsche.

Offiziell eingeführt ist die sog. Kochsalzmethode für die steuertechnischen Untersuchungen von Branntweinfabrikaten, die derart mit Zucker, ätherischen Ölen und anderen Stoffen versetzt sind, daß die Gehaltsbestimmung mit dem Alkoholometer ausgeschlossen ist. — Im Jahre 1900 ist in Anlage 21 zur Branntweinsteuer-Befreiungsordnung dann noch ein Verfahren für die Untersuchung von Parfümerien angegeben, welches auf der Ausschüttelung von 50 g mit 50 g Wasser und 50 g Petroleumbenzin usw. beruht. Verf. hat eingehend diese und andere Methoden geprüft und gefunden, daß die Kochsalzmethode mehr oder weniger unzuverlässige Resultate gibt, so daß ihre Beibehaltung und Weiterverbreitung nicht zu empfehlen ist. Aber auch die in Anlage 21 empfohlene Methode liefert nicht immer einwandfreie Resultate, ebenso wenig zwei andere geprüfte Methoden. Verf. empfiehlt folgende eigene Methoden: 1. Petroläthermethode. 100 ccm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit werden entweder direkt in der 300 ccm fassenden Bürette auf 200 ccm verdünnt, oder zunächst unter Wasserzusatz auf 200 ccm destilliert und das Destillat unter Nachspülen mit etwas Wasser in die Bürette übergeführt und mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach der vollständigen Trennung der beiden Schichten wird die wässrige Schicht nach Feststellung ihres Volumens in ein trockenes Gefäß abgelassen und die in der Bürette zurückgebliebene Petrolätherschicht mit 50 ccm Wasser geschüttelt. Nach abermaliger Trennung der Schichten wird das Volumen der wässrigen Schicht festgestellt und diese zu der ersten hinzugefügt und gemischt. Die Petrolätherschicht wird aus der Bürette entfernt. Darauf werden von der insgesamt erhaltenen wässrig-alkoholischen Flüssigkeit drei Viertel in die Bürette gefüllt und unter Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung mit 25 ccm Petroläther ausgeschüttelt, nach der Schichten-trennung das Volumen der wässrigen Schicht abgelesen und zwei Drittel derselben in den vorher gereinigten Destillierapparat gefüllt und unter Wasserzusatz 100 ccm abdestilliert. Da auch hier die Hälfte der gesamten wässrig-alkoholischen Flüssigkeit, entsprechend 50 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit, zur Destillation genommen wird, bleibt die Berechnung des Alkoholgehaltes dieselbe wie bei der Kochsalzmethode. 2. Tetrachlorkohlenstoffmethode. 100 ccm der alkoholischen Flüssigkeit werden entweder direkt in der Bürette auf 150 ccm verdünnt, oder besser werden 50 ccm derselben zunächst unter Wasserzusatz auf 100 ccm abdestilliert. Das Destillat wird unter Nachspülen mit Wasser in die Bürette übergeführt, auf 150 ccm aufgefüllt und das erste Mal mit 50 ccm und dann noch 3—4 mal mit je 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstoffauszüge werden nach jedesmaliger Schichtentrennung aus der Bürette abgelassen und in einem Scheidetrichter vereinigt, in dem sie dann dreimal mit je 30—50 ccm Wasser gewaschen werden. Die drei Waschwässer werden mit der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit in der Bürette vereinigt, Kochsalz bis zur Sättigung zugefügt und nochmals mit 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Nach vollständiger Klärung der Schichten durch Stehenlassen über Nacht wird der Tetrachlorkohlenstoff abgelassen und von der wässrig-alkoholischen Lösung genau die Hälfte in den Destillierkolben gebracht und 100 ccm abdestilliert. Die Berechnung des Alkoholgehaltes bleibt auch hier die gleiche. (*Pharm. Centralh.* 1903. 44, No. 12 und 13.) s

Die Zusammensetzung

des Milchfettes einzelner Kühe der Holländer Rasse.

Von J. Klein und A. Kirsten.

Die Verf. haben in zahlreichen Butterfetten, welche während eines Jahres aus der Milch von 5 Kühen verschiedenen Alters, in verschiedenen Zeitabschnitten der Laktation und bei wechselnder Fütterung gewonnen worden waren, die verschiedenen Konstanten bestimmt und aus diesen

unter Berücksichtigung des Gehaltes an Rohcholesterin die Einzelbestandteile des Butterfettes berechnet. Bei 42 Butterfetten schwankte hierbei der Glyceringehalt zwischen 11,99 und 13,07 Proz., die Gesamtfettsäuren zwischen 94,18 und 94,63 Proz., die unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren betragen 84,23—90,46 Proz., die Ölsäure 32,31—50,68 Proz., die festen unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren 38,7—55,05 Proz. und die löslichen flüchtigen Fettsäuren 4,07—9,95 Proz. Ein Vergleich der mittleren Zusammensetzung des Butterfettes der einzelnen Tiere während der Dauer einer Laktation zeigt, daß die gleichartigen Werte bei sämtlichen 5 Versuchstieren nur geringe Abweichungen voneinander aufweisen. Hiernach scheint bei gleicher Rasse der Tiere das Alter und die Individualität nur einen geringen Einfluß auf die Zusammensetzung des Butterfettes auszuüben. Nach den oben mitgeteilten Zahlen bleibt der Gehalt der Butterfette an Gesamtfettsäuren unter allen Verhältnissen annähernd derselbe. Etwas größer sind die Schwankungen beim Glycerin. Die annähernde Übereinstimmung der Schwankungen, welche bei den löslichen flüchtigen und den unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren beobachtet wurde, erklärt sich leicht dadurch, daß sich diese beiden Säuregruppen zu der Gesamtfettsäure, welche bekanntlich konstant ist, ergänzen. Unter den berechneten Einzelbestandteilen des Butterfettes wurden die größten Schwankungen bei den festen unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren und bei der Ölsäure beobachtet. Legt man den Ölsäuregehalt der verschiedenen Butterfette zu Grunde, so ergeben sich weder zwischen dem Ölsäuregehalte und den unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren, noch zwischen dem ersteren und den löslichen flüchtigen Fettsäuren bestimmte Beziehungen; dagegen beobachtet man mit Zunahme des Ölsäuregehaltes in Butterfette eine regelmäßige Abnahme der festen unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren. Durch die Untersuchung der Verf. wird aufs neue bestätigt, daß das Lichtbrechungsvermögen eines Fettes von dem Ölsäuregehalte abhängt, denn mit Zunahme des letzteren wächst auch das Lichtbrechungsvermögen. Mit Zunahme der Reichert-Meißl'schen Zahl findet auch ein regelmäßiges Ansteigen der löslichen flüchtigen Fettsäuren statt. Um aus der Meißl'schen Zahl den Buttersäuregehalt zu ermitteln, multiplizieren die Verf. den gefundenen Wert mit 1,174. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 145.) *st*

Milchfettbestimmungen.

Von M. Siegfeld.

Verf. teilt ein sehr umfangreiches Belegmaterial über die in verschiedener Weise ausgeführten Fettbestimmungen in der Milch mit. Gearbeitet wurde hierbei nach dem bekannten Gerberschen Verfahren, welches nach dem Verf. betreffs Zuverlässigkeit mit jeder anderen Methode konkurrieren kann, nach Adams, welcher bekanntlich die Milch durch entsprechend vorbereitete Filtrierpapierstreifen aufsaugen läßt und diese nach erfolgtem Trocknen mit Äther extrahiert. Ferner gelangten das gewichtsanalytische, sowie das Verfahren von Gottlieb zur Anwendung. Nach letzterem wird die Milch zuerst mit Ammoniak und Alkohol gemischt, hierauf Äther und schließlich Petroläther zugesetzt, von der abgeschiedenen ätherischen Fettlösung hebert man einen aliquoten Teil ab, dampft ein und trocknet. Die nach den verschiedenen Arbeitsweisen erhaltenen Zahlen zeigen im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung. Als Fehlerquellen bei dem Adams'schen Verfahren werden die verwendeten, nicht genügend extrahierten Papierstreifen erwähnt. Außerdem können neue, bei der Extraktion des Fettes verwendete Korkstopfen zu hohe Resultate liefern. Dasselbe gilt auch für das gewichtsanalytische, sowie für das Verfahren nach Gottlieb. Auch die Wägungen der Glaskölbchen mit und ohne Fett müssen stets unter denselben Bedingungen erfolgen. Die Versuche, welche bei der Fettextraktion mit wasserfreiem und mit wassergesättigtem Äther ausgeführt wurden, ergaben in den meisten Fällen keine nennenswerten Differenzen. Die verschiedene Dauer des Trocknens des Milchfettes übt kaum einen Einfluß auf das Resultat aus. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 259.)

Auch der Ref. hat seinerzeit verschiedene vergleichende Fettbestimmungen nach dem gewichtsanalytischen Verfahren, sowie nach Gerber ausgeführt, andererseits wurde das Fett aus dem spezifischen Gewichte und der Trockensubstanz berechnet. Hierbei waren die gewichtsanalytisch erhaltenen Resultate stets in der Mitte, während die Zahlen nach Gerber etwas höher und das berechnete Fett etwas niedriger als das gewichtsanalytisch ermittelte waren. *st*

Die Ermittlung des Alkoholgehaltes in Brantweinen, Likören und Fruchtsäften. Von F. Zetzsche. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 163.)

Herstellung von Eichelkakao. Von Welmans. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 278.)

Einiges aus dem Handelsverkehr mit Nahrungsmitteln. Von Vargas. (Pharm. Centralh. 1903. 44, 199.)

Über die Zusammensetzung der Kuhmilch. Von H. C. Sherman. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 132.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Manganum saccharatum und Sirupus mangani oxydati.

Von O. Schmatolla.

Ein brauchbares Mangansaccharat als Sirup erhält man nach folgendem Verfahren: Man löst 87 g Kaliumpermanganat (= 30 g Mn) in 4—5 l heißem Wasser, läßt auf etwa 30° erkalten und gießt dann in eine

Mischung aus 250 g Zuckersirup und 1 l Wasser. In etwa 1/2 Std. ist die Reduktion des Permanganates beendet. Man filtriert durch ein dichtes Filter, wäscht den Niederschlag von Mangansuperoxyd mit 6 bis 8 l 1—2-proz. Zuckerlösung aus, preßt gut aus, vermischt ihn mit der gleichen Menge Zuckerpulver, wobei Verflüssigung eintritt. Die Mischung läßt man nach Zusatz einer frischen Lösung von 7,5 g Natriumhydroxyd in 30 g Wasser ungefähr 12 Std. bei etwa 20° stehen und stellt dann mit Zuckersirup auf 1500 g = 2 Proz. Mangangehalt ein. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 247.) *s*

Ungt. Paraffini und Paraffinum solidum.

Von Schaub.

Das Deutsche Arzneibuch verlangt zur Anfertigung der Paraffinsalbe ein festes Paraffin vom Schmelzp. 74—80°. Verf. fand jedoch, daß fast sämtliche im Handel als den Anforderungen des D. A.-B. IV entsprechend bezeichnete Paraffine es in Wirklichkeit nicht sind. Der Schmelzpunkt lag durchweg zwischen 60 und 70°. Mit einem solchen Paraffin erhält man nach der Vorschrift des Arzneibuches keine tadellose Paraffinsalbe. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 289.) *s*

Hämatogen.

Von W. Grüning.

Im Eigelb des Hühnereies ist ein eisen-phosphorhaltiger Körper vorhanden, den Hoppe-Seyler zuerst untersucht hat und Vitellin nannte. Bunge hat aus demselben mit Hilfe von Pepsin-Salzsäure das Pseudo-Nuclein dargestellt, welches 0,39 Proz. Eisen enthält und von ihm Hämatogen benannt wurde. Unter diesem Namen hat Dr. Hommel ein Präparat aus Blut in den Handel gebracht, das Verbreitung gefunden hat. Verf. liefert in seiner Abhandlung eine kritische Beleuchtung dieses Präparates. Nach dem D. R. P. 81391 wird das Hämatogen Hommel auf folgende Weise hergestellt: Defibriniertes und vom Serum befreites Blut wird unter Zusatz von Wasser, Alkohol und stark verdünnter Kreosotlösung eingedampft. Das Kreosot soll im Vakuum bei 55—60° zu entfernen sein. Infolge dieser Behandlung zerfällt die Hippursäure in Glykokoll und Benzoesäure, der Harnstoff wird zersetzt. Die Benzoesäure verflüchtigt sich beim Eindampfen. Hierzu bemerkt Verf., daß die Hippursäure durch Einwirkung schwacher Kreosotlösung nicht zerfällt und der Harnstoff nicht zersetzt wird. Diese Reaktionen können nur bei höherer Temperatur und bei Einwirkung starker Säuren und Fermente erfolgen. Auch dürfte die Benzoesäure infolge der Alkalität des Blutes nicht frei sein und daher zurückgehalten werden. Kreosot wird augenscheinlich nicht angewendet, da es sich infolge seines hohen Siedepunktes nicht verflüchtigen könnte und sich durch seinen Geschmack bemerkbar machen müßte. Angeführt werden Analysen¹⁵⁾ des Hämatogen-Hommel, welche 0,05 (0,06) Proz. Eisen ergaben. Nach Angaben von Hüfner und Jaquet¹⁶⁾ enthält Rinder-Hämoglobin 0,336 Proz. Eisen. Da nach den erwähnten Angaben das Hämatogen 70 Proz. Hämoglobin entsprechen müßte, aber nur 0,05 Proz. Eisen enthält, wird ein tatsächlicher Gehalt von 14,9 Proz. Hämoglobin berechnet. Ein Präparat, welches 70 Proz. Hämoglobin und 30 Proz. Zusatz enthält, müßte eine dicke Masse, aber keine Flüssigkeit geben. Daher erscheint das Hämatogen als eine wässrige Lösung von unreinem Hämoglobin, in welchem die schädlichen Bestandteile nach Möglichkeit abgeschieden sind. — Weiter beschreibt Verf. die Bedingungen, die bei Darstellung von Blutpräparaten eingehalten werden müssen, und gibt an: Defibriniertes Blut wird zentrifugiert, 1 T. Blutkuchen mit 2 T. Wasser vermischt und mit 1/2 Vol. Äther ausgeschüttelt und diese Operation wiederholt. Die durch nochmaliges Zentrifugieren gereinigte Lösung wird in versilbertem Vakuum eingedampft, anfangs ohne Erwärmen, darauf bei 30—40° bis zum Sirup eingedickt und dann bis 60° erhitzt. 70 T. dieser Flüssigkeit werden mit 10 T. Kognak und 20 T. Glycerin versetzt. Ein solches Präparat enthält 0,66 Proz. Salze, 22,8 Proz. Protein, 0,076 Proz. Eisen. Vor der Benutzung von Eisengefäßen wird gewarnt, da Blut die Eigenschaft hat, Eisen zu lösen, obgleich sich das Präparat im Aussehen nicht verändert. Ein in einer Eisenschale eingedampftes Präparat wies 0,154 Proz. Eisen auf. — Hämatogenum siccum wird in der Weise hergestellt, daß das flüssige Präparat auf Glasscheiben im Vakuumschrank getrocknet wird, es enthält dann 0,336 Proz. Eisen, auf Eisenblech eingedampft aber 0,737 Proz. (Farmaz. Journ. 1903. 42, 174.) *u*

Nachweis fetter Öle durch mikrochemische Verseifung.

Von C. Hartwich und W. Uhlmann.

Als Lauge dient eine gesättigte Lösung von Ätzkali, vermischt mit einem gleichen Volumen 20-proz. Ammoniakflüssigkeit. Diese 1/1-Lauge wird für manche Zwecke verdünnt mit gleich viel Wasser (1/2-Lauge), mit 2 T. Wasser (1/3-) und mit 3 T. Wasser (1/4-Lauge). Ein Tropfen der Lauge wird auf den Objektträger gesetzt und mit der Nadelspitze eine Spur Öl darin verrührt. Das Ganze wird dann mit dem Objektträger bedeckt und von Zeit zu Zeit untersucht, sowohl bei gewöhnlichem, wie bei polarisiertem Licht. Verf. führt die Untersuchungsergebnisse einer Anzahl von fetten Ölen auf. (Arch. Pharm. 1903. 241, 111.) *s*

¹⁵⁾ Pharm. Post 1894, 970; Pharm. Centralh. 1896. 37, 125.

¹⁶⁾ Arch. Anatomie u. Physiol. 1894, 110.

Über das ätherische Öl einer Andropogon-Art aus Kamerun.

Von C. Mannich.

Die Stammpflanze *Andropogon citratus* liefert ein gelbrotes, dünnes, ätherisches Öl vom spez. Gew. 0,885, welches als ein Lemongrasöl zu bezeichnen ist. Es besteht hauptsächlich, zu etwa 70 Proz., aus Citral. Der Nachweis anderer, im Lemongrasöl enthaltener Bestandteile, des Geraniols und Methylheptenons, konnte wegen der geringen Menge Öl, die zu Gebote stand, nicht mit Sicherheit erbracht werden. Jedoch zeigen die hochsiedenden Teile nach Entfernung des Citrals unverkennbaren Geraniolgeruch. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 86.) s

Die physiologische Wertbestimmung der Digitalisblätter.

Von C. Focke.

Die Digitalisblätter bilden eine der wichtigsten, wenn nicht die wichtigste Droge des Arzneischatzes, deren korrekte Aufbewahrung und gleichmäßige Wirksamkeit deshalb vor allem zu fordern sind. Aus der eingehenden Untersuchung des Verf. ergibt sich, daß die zwischen den Digitalisblättern verschiedener Apotheken zurzeit bestehenden großen Kraftunterschiede zu einem kleineren Teile auf Standortverschiedenheiten, zum größeren Teile auf dem „Altern“ der Blätter beruhen. Letzteres rührt allein her von der Einwirkung der beim Trocknen zurückgebliebenen oder nachher wieder eingedrungenen Feuchtigkeit. Die Standortunterschiede können durch geeignetes Mischen verschieden starker Blättersorten ausgeglichen werden, während die Einwirkung der Feuchtigkeit durch sorgfältiges Präparieren und Aufbewahren zu verhüten ist. (Arch. Pharm. 1903. 241, 128.) s

Jod in *Fucus vesiculosus*.

Von Ed. Weis.

Der Blasentang, *Fucus vesiculosus*, wird neuerdings wieder häufiger als Entfettungsmittel angepriesen. Die Untersuchung ergab, daß er Jod in Form einer organischen Verbindung enthält. Ein von Merck in den Handel gebrachtes Extr. Fuci vesiculosi siccum enthielt 0,088 Proz. Jod. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 429.) s

Über Carana-Elemi.

Von A. Tschirch und O. Saal.

Die Verf. untersuchten das von Protium Carana in Venezuela stammende Elemiharz. Dasselbe enthält 3 freie Harzsäuren, nämlich die amorphe Isocareleminsäure, $C_{40}H_{56}O_4$, vom Schmelzp. 75° , die gut kristallisierte isomere Careleminsäure, $C_{40}H_{56}O_4$, welche weiße, silberglänzende Krystallnadeln vom Schmelzp. 215° bildet, und die amorphe Carelemisäure, $C_{37}H_{56}O_4$, die bei 120° schmilzt. Das Harz enthält ferner etwa 10 Proz. eines farblosen, angenehm riechenden ätherischen Öles, dessen Hauptmenge bei $170-172^\circ$ übergeht, etwa 20—25 Proz. Amyrin, identisch mit den aus anderen Elemisorten isolierten Amyrinen, und 30 bis 35 Proz. Resen. Das Careleresen, $C_{27}H_{40}O_2$, ist ein gegen Alkalien beständiger, amorpher Körper vom Schmelzp. $75-77^\circ$. (Arch. Pharm. 1903. 241, 149.) s

Die Bestimmung des Chinins in Gemischen der Chinaalkaloide, in der Chinarine und den daraus hergestellten galenischen Präparaten. Von W. Hille. (Arch. Pharm. 1903. 241, 81.)

Filmaron, der wirksame Bestandteil des Filixextraktes. Von F. Kraft. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 275.)

Liquor Cresoli saponatus und Lysol. Von O. Schmatolla. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 288.)

Kritische Bemerkungen zur Pharmacopoea Helvetica. Von W. Wobbe. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 135, 145, 159.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.**Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.****IV. Über Peroxydase.**

Von A. Bach und R. Chodat.

Die Verf. versuchten, die Peroxydase direkt aus Pflanzenmaterialien darzustellen; hierzu eignen sich besonders Kürbisfrüchte und Meerrettigwurzeln. Aus letzteren im fein zerkleinerten Zustande konnten die Verf. durch geeignete Behandlung (vor allem methodische Extraktion mit 40-proz. Alkohol) eine gelblich weiße, gummiartige Masse erhalten, welche in Wasser außerordentlich löslich, in 40-proz. Alkohol leicht löslich ist. Die wässrige Lösung reduziert stark Fehlingsche Lösung. Dialysiert man die wässrige Lösung durch Pergament gegen reines Wasser, so erhält man ein peroxydasehaltiges Dialysat, welches Fehlingsche Lösung viel energischer reduziert als das ursprüngliche Produkt. Der reduzierende Körper ist aber nicht der Träger der Peroxydaseeigenschaften, da durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit absolutem Alkohol Peroxydasepräparate erhalten werden können, welche Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzieren. Die reinsten Peroxydasepräparate aus Meerrettigwurzeln enthalten durchschnittlich 6 Proz. Asche; diese ist eisenfrei, aber aluminium- und manganhaltig. Die Peroxydase scheint keine eiweißartige Verbindung zu sein, da weder

das Rohprodukt, noch die reineren Präparate die bekannten Eiweißreaktionen zeigen. — Bemerkenswert ist das Verhalten der Peroxydase gegen Hydroperoxyd. Während sie kleine Mengen Hydroperoxyd stark aktiviert, wird sie durch größere Mengen desselben vernichtet. Die Verf. fanden, daß die Peroxydase nicht nur Hydroperoxyd bei zahlreichen Oxydationsreaktionen (Oxydation des Pyrogallols, der Gallussäure, des Anilins, Dimethylanilins, *p*-Toluidins usw.) sehr stark aktiviert, sondern auch sämtliche bei der Luftoxydation von organischen Körpern (Äther, Alkohol, ätherische Öle usw.) entstehenden Peroxyde. Alle qualitativen und quantitativen Versuche ergaben, daß die Peroxydase in Abwesenheit von Peroxyden nicht die mindeste oxydierende Eigenschaft besitzt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 600.) β

Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.**V. Zerlegung der sogenannten Oxydasen in Oxygenasen und Peroxydasen.**

Von R. Chodat und A. Bach.

Die Verf. haben die Frage zu lösen versucht: Sind die sogenannten Oxydasen überhaupt einheitliche Enzyme, oder sind sie Gemenge von Sauerstoff aufnehmenden, peroxydbildenden Körpern und Peroxydasen? Wird eine Lösung von Lactarius-Oxydase einer methodischen fraktionierten Fällung mit Alkohol unterworfen, so gelangt man schließlich zu zwei Endfraktionen, deren eine nur schwach oxydierend wirkt, während die andere gar keine oxydierenden Eigenschaften besitzt. Erstere, welche in 40-proz. Alkohol so gut wie unlöslich ist, läßt sich durch Peroxydase verschiedener Herkunft stark aktivieren; letztere ist alkohollöslich und aktiviert selbst Hydroperoxyd, sowie abgeschwächte Oxydasen, sie verhält sich also wie eine echte Peroxydase. Die schwach oxydierende Fraktion, welche der Hauptsache nach nur als Sauerstoffträger fungiert, indem sie den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnimmt, wollen die Verf. nunmehr als Oxygenase bezeichnen, während sie für den nicht oxydierenden, peroxydaktivierenden Anteil die Bezeichnung Peroxydase beibehalten. Während es verhältnismäßig leicht ist, aus Lactarius-Oxydase oxygenasefreie (Guajak tinktur nicht bläuende) Peroxydasepräparate darzustellen, gelang es den Verf. bisher noch nicht, eine völlig peroxydasefreie Oxygenase zu gewinnen. — Eine teilweise Trennung der Oxygenase von Peroxydase kann weiter durch anhaltende Extraktion der Gemenge beider mit 30—50-proz. Alkohol oder durch Dialyse gegen reines Wasser erzielt werden. — Vergleichende Versuche mit Oxygenasen und Peroxydasen verschiedener Herkunft ergaben die bemerkenswerte Tatsache, daß Pilzoxygenasen (aus *Russula* und *Lactarius*) durch die von ihnen abgeschiedenen Peroxydasen beträchtlich kräftiger aktiviert werden als durch die Rettig- oder Kürbis-Peroxydase. Andererseits wird Hydroperoxyd durch die *Russula*- oder *Lactarius*-Peroxydase viel schwächer als durch die Rettig- oder Kürbis-Peroxydase aktiviert. Es scheinen demnach mindestens zwei Peroxydasen zu existieren: die eine aktiviert stark Oxygenasen und schwach Hydroperoxyd, die andere zeigt ein gerade entgegengesetztes Verhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 606.) β

Isolierung des die anaerobe Atmung der Zelle der höher organisierten Pflanzen und Tiere bewirkenden Enzyms.

Von Julius Stoklasa und F. Czerny.

Als Ausgangspunkt für ihre Arbeiten diente den Verf. die Erkenntnis, daß der anaerobe Stoffwechsel der Pflanzen im wesentlichen identisch ist mit der alkoholischen Hefegärung; auch bei ihm treten Kohlendioxyd und Äthylalkohol als Hauptprodukte auf. In der vorliegenden ziemlich eingehenden Abhandlung teilen die Verf. nun ihre Versuche mit, die (nach einer der Buchner-Albertschen analogen Methode) zur Isolierung eines lebhaften Gärung erregenden, der Zymase ähnlichen Enzyms aus Zuckerrüben (*Beta vulgaris*), Kartoffelknollen (*Solanum tuberosum*) und Erbsensamen (*Pisum sativum*) führten. Dieses gärungserregende Enzym ist in der Pflanzenzelle schon bei normaler Atmung vorhanden, das Protoplasma der Zelle sezerniert bei normaler Atmung dieses Enzym. Dieses läßt sich auch aus den Blättern und Blüten isolieren. Insbesondere das in den Blättern enthaltene, eine alkoholische Gärung hervorrufende Enzym zeichnet sich, im Gegensatz zu den in den Wurzeln, Blüten und Früchten enthaltenen Enzymen, durch das größte Gärungsvermögen aus. — Auch aus verschiedenen Tierorganen, Herzen, Nieren, besonders Lungen und Lebern, lassen sich, wenn man diese Organe sofort nach Schlachtung des betreffenden Tieres in feine Teile zerreibt und den Saft unter 300 at Druck auspreßt, aus letzterem (durch Ausscheidung mittels Alkohol-Äthers) Enzyme isolieren, die sich durch eine ungewöhnliche Gärungsenergie auszeichnen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 622.) β

Enzyme bei Spaltpilzgärungen.

Von Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer.

Die Verf. wandten das zur Herstellung von Dauerhefe ausgearbeitete Verfahren, bei welchem durch Eintragen in Aceton die Hefe getötet wird, ohne daß die Enzyme vernichtet werden, auch auf Spaltpilze an, und zwar auf den die Milchsäuregärung erregenden *Bacillus Delbrücki* (Leichmann), der wahrscheinlich identisch ist mit dem

schon früher von Lafar entdeckten *B. acidificans longissimus*, und zur Essiggärung benutzte Bieressigbakterien, die noch nicht genau identifiziert sind. In beiden Fällen gelang es, das Auftreten eines Enzyms nachzuweisen. Chemisch betrachtet sind diese beiden Vorgänge außerordentlich verschieden; bei der Milchsäuregärung zerfällt Traubenzucker in 2 Mol. Milchsäure, eine Zersetzung, die der Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nahe steht. Bei der Essiggärung wird Äthylalkohol unter Luftzutritt oxydiert, ein Vorgang, der an die Atmungserscheinungen erinnert. Es ist merkwürdig, daß die Organismen zwei so sehr verschiedene Prozesse mit Hilfe von Enzymen bewerkstelligen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 634.)

Nachdem in letzter Zeit die Arbeiten über Enzyme und deren Wirkungen immer neue Kenntnisse zu Tage gefördert haben, möchte Ref. nicht versäumen, hier darauf aufmerksam zu machen, daß solche Enzymlösungen vielleicht auch von hervorragender Bedeutung für die Therapie sein können, namentlich bei den zahlreichen verschiedenen Fällen pathologischer Zuckerausscheidung. β

Weitere Beobachtungen über die Wirkung des löslichen Silbers.

Von A. I. Dworezki.

In Form von Salben auf die Haut gebrachtes lösliches (kolloidales) Silber wird von der Haut aufgesogen und übt seine Wirkung auf dem Wege des Blutkreislaufes im ganzen Körper und an den erkrankten Stellen aus. Das Silber vernichtet die Krankheitskeime und kann wahrscheinlich auch ihre Gifte vernichten, was aus dem erhöhten Wohlbefinden, Sinken der Temperatur und Verbesserung des Pulses zu schließen ist. Das lösliche Silber kann in kurzer Zeit die durch Eiterkokken verursachten lokalen Erscheinungen zum Stillstand bringen. Die Wirkung des Silbers ist sehr milde. Die Salbe *Credé* stellt bei lokaler Anwendung ein gutes Mittel gegen die Anschwellung der Drüsen dar. (Russki Wratsch 1903. 2, 130.) a

Zur Frage der abführenden Wirkung des Purgatins.

Von K. J. Bergmann.

Verf. zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß das Purgatin bei Kaninchen nicht wirksam ist, bei Hunden riefen Gaben von 1,5 bis 3 g gewöhnlich eine breiige Ausleerung hervor. Bei Gaben von 10 bis 15 g wurden bei den Versuchstieren keine Nebenwirkungen beobachtet. Gaben von 1—3 g täglich erwiesen sich bei Kaninchen im Laufe einiger Wochen als unschädlich. Bei Hunden wurde bei andauerndem Gebrauche eine gewisse Gewöhnung und sogar Verstopfung bemerkt. (Russki Wratsch 1903. 2, 206.) a

Kaliumpermanganat als spezifisches Gegengift bei akuten Vergiftungen mit Morphium und Opiaten.

Von S. A. Finkelstein.

Verf. hebt hervor, daß die Anwendung von Kaliumpermanganat als Antidot bei Morphiumvergiftungen noch nicht genügend bekannt ist, obgleich es an Hinweisen in der Literatur nicht fehlt. Er teilt einen Fall mit, wo ein Patient mit nur noch schwachen Lebenszeichen etwa 1½ Std. nach erfolgter Vergiftung durch subkutane Injektionen von 4-proz. Kaliumpermanganatlösung gerettet wurde. (Russki Wratsch 1903. 2, 13.) a

Über die Anwendung von Formaldehydderivaten bei Hautkrankheiten.

Von Weljamowitsch.

Neben anderen Formaldehydpräparaten wird bei verschiedenen leichteren Hautkrankheiten die Anwendung von verdünnter Formaldehydlösung als Waschwasser und Kompresse empfohlen (6—7 Tropfen Formaldehyd auf 90—50 g Wasser). (Russki Wratsch 1903. 2, 223.) a

Zur Frage der Wirkung des Adrenalins auf den Tierkörper. Von P. P. Belawenez. (Russki Wratsch 1903. 2, 247.)

Über neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Serumtherapie mit besonderer Berücksichtigung des Antistreptokokkenserums. Von H. Aronson. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 73.)

Die Verseifbarkeit einiger Säureimide und Aminsäuren durch Fermente. Von M. Gonnermann. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 200, 209.)

Methoden für die Bestimmung der im Käse und in der Milch enthaltenen proteolytischen Verbindungen. Von Lucius L. Van Slyke und Edwin B. Hart. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 150.)

10. Mikrochemie. Mikroskopie.

Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser.

Von H. Siedentopf und R. Zsigmondy.

Die Arbeit zerfällt in drei Abschnitte, deren Inhalt folgender ist: I. Abschnitt. 1. Es wird eine Methode zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen beschrieben. 2. Die zur Sichtbarmachung erforderlichen Apparate werden durch Abbildung und Beschreibung erläutert. 3. Es wird der Polarisationszustand der Beugungsscheibchen ultramikroskopischer Teilchen kurz besprochen. 4. Es wird ein theoretischer Grenzwert der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen approximativ ermittelt. II. Abschnitt. 1. Es wird eine Methode zur Bestimmung von Teilchengrößen, die zwischen der Wellenlänge des Lichtes und den molekularen

Dimensionen liegen, beschrieben. Die Methode beruht auf der Sichtbarmachung der Teilchen durch seitliche Beleuchtung und Ermittlung der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Teilchenzahl, deren Gesamtmasse bekannt ist. 2. Es werden die Fehlerquellen dieser Methode eingehend besprochen; ferner wird ihr Einfluß auf das Endresultat der Größenbestimmung dargelegt. 3. Es wird eine rasch durchführbare Methode zur ungefähren Ermittlung der Teilchengrößen aus den durch Schätzung erhaltenen Abständen beschrieben. 4. Es wird gezeigt, daß man aus der Helligkeit der Beugungsscheibchen der beleuchteten Teilchen einen Rückschluß auf die Teilchengröße ziehen kann. III. Abschnitt. 1. Nach einer einleitenden Betrachtung über die allgemeinen Eigenschaften der Rubingläser werden in zwei Tabellen die Farben der untersuchten Goldgläser, das Verhalten derselben bei seitlicher Beleuchtung (auch im polarisierten Lichte), ferner der Goldgehalt und die Teilchengröße übersichtlich zusammengestellt. 2. Die Untersuchung ergab, daß die Farbennuance der Goldgläser nicht in erkennbarem Zusammenhange mit den Teilchengrößen steht. 3. Es gibt in einzelnen Rubingläsern und auch in kolloidalen Goldlösungen rot färbende Goldteilchen, welche kleiner sind als die kleinsten nach der Methode der Verf. sichtbar zu machenden Goldteilchen, also kleiner als 4—7 μ . (Nach einges. Sep.-Abdruck aus den Ann. Phys. 1903. 4. Folge 10.) c

Die mikroskopische Prüfung des Leders während der Gerbung.

Von Thomas Palmer.

Bei der Färbung mit dem Ehrlich-Biondi-Heidenhainschen Farbgemische färben sich die vom Gerbstoff angegriffenen Partien grün, die nicht gegerbten Teile mehr oder weniger rubinrot. Die Faserbündel der Haut färben sich vollständig rot, die Zellpartien grün in verschiedenen Nuancen. Die Grünfärbung der rohen Haut ist sehr unbeständig, kann aber durch Eintauchen der Schnitte in eine Tanninlösung direkt nach der Färbung fixiert werden. Die Ausführung der mikroskopischen Schnitte und Färbung wird eingehend beschrieben. (Ledermarkt, Collegium 1902, 325, 331.) π

12. Technologie.

Bericht der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, betreffend die Explosionsfähigkeit von 7 Nitrokörpern.

Von Will.

Auf Antrag der Berufsgenossenschaft für chemische Industrie wurden einige Bi- und Tri-Nitroverbindungen von Steinkohlenteerderivaten hinsichtlich der Bedingungen ihrer Explosionsfähigkeit experimentell untersucht. Dies waren (von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation geliefert): 1. Binitrobenzol, 2. Binitrotoluol, 3. Binitrophenol, 4. Binitrochlorphenol, 5. Trinitrotoluol, 6. Aurantia, 7. Pikraminsäure 84 Proz. Die Versuche erstreckten sich auf Schlag-, Entzündungs-, Reibungs-, Verpuffungsprobe, sowie Verhalten gegen Knallquecksilber. Das Gesamtergebnis der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß sämtliche Proben hinsichtlich der Explosionsgefahr nicht entfernt mit Körpern wie Schwarzpulver, Schießwolle und Sprenggelatine zu vergleichen sind. Sieht man von der Aurantia ab, welche sich etwas leichter entzündet, so stehen die geprüften Nitroverbindungen hinsichtlich der Neigung zu explodieren noch hinter der Pikrinsäure zum Teil sehr erheblich zurück. (Chem. Industrie 1903. 26, 130.) β

Bericht der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, betreffend Prüfung von Bi- und Trinitronaphthalin.

Von Will.

Von der Berufsgenossenschaft für chemische Industrie war die Frage gestellt: Gehören Bi- und Trinitronaphthalin zu den explosiven Körpern in dem Sinne, daß sie durch Reibung, Schlag, Stoß, Erwärmung usw. eine Explosion hervorrufen, und liegt eine Gefahr beim mechanischen Trocknen und Mahlen des Materials vor? Diese Frage wird auf Grund der ausgeführten Versuche dahin beantwortet, daß es ratsam erscheint, die auf so hohe Temperaturen erhitzten Nitronaphthaline nicht gleichzeitig einer so energischen mechanischen Bearbeitung zu unterwerfen, die, wenn auch nicht eine durch die Masse sich fortsetzende Explosion, so doch möglicherweise eine Entzündung hervorrufen kann, zumal wenn in das Produkt etwa zufällig harte Fremdkörper hineingeraten sind. Ein wesentliches Gefahrmoment wird jedoch wohl ausgeschlossen, wenn man die Prozesse des Trocknens und Mahlens nicht gleichzeitig, sondern getrennt voneinander durchführt. (Chem. Industrie 1903. 26, 133.) β

Studien über trockene Gasreinigung.

Von Emil Merz.

Die sachgemäße Reinigung des rohen Leuchtgases von Schwefelwasserstoff durch Eisenoxydhydrat setzt eine vollkommene „nasse“ Reinigung voraus, zur Entfernung jeder Spur von Teer und Ammoniak. Es ist auch von einiger Wichtigkeit, daß das Rohgas die Reinigerkästen von oben nach unten durchstreicht und nicht umgekehrt; in letzterem Falle wird der Gasstrom nach des Verf. Meinung durch die Schlitzlöcher der Hordenlager gespalten, und es kommt dann nur vielleicht $\frac{1}{4}$ der Massenfäche zur Wirkung. Die üblichen flachen Reiniger (Kästen) haben den

großen Nachteil, daß sie viel Bodenfläche beanspruchen; ferner verlangt der nicht leicht zu umgehende Wasserverschluß des Deckels eine vorsichtige Überwachung des Gasdruckes, damit nicht bei Überschreitung der Tauchhöhe eine Gasentweichung eintrete, die zu Explosionen führen kann. Verf. untersucht nun die Frage, ob es nicht möglich ist, die üblichen Flachreiniger durch solche von geringerem Querschnitte, aber größeren Höhenabmessungen zu ersetzen. Es dienten zur Beobachtung drei Gruppen von je drei Reinigern von folgenden verschiedenen Abmessungen: Durchmesser: 67,7—27,7—19,6 cm, Grundfläche: 3600—602—302 qcm, Höhe: 14,6—51—93 cm, Anzahl der Masselagen: 1—6—12. Jede Masselage hatte 6 cm Höhe, die Gesamtfüllung machte in jedem Gefaße 21,6 l aus. Jeder Reinigergruppe wurde Rohgas aus der Betriebsleitung zugeführt, das Gas nach Verlassen des letzten Reinigers gemessen. Als bemerkenswertestes Ergebnis der Versuche ist hervorzuheben, daß der Reinigungseffekt durch die verschiedenen Geschwindigkeiten des Gases und die verschiedenen Formen der Reinigungsgefäße in keiner Weise beeinflußt wird. Man kann also die konstruktiv sehr unzweckmäßigen Flachreiniger durch Hochreiniger ersetzen, welche vor allem durch einfache Deckel (mit Gummidichtung) verschlossen werden können. Bei einer Gruppe von 4 Reinigern wird man zweckmäßig Abmessungen wählen, welche eine Aufnahme von 1 cbm Reinigungsmasse auf 1000 cbm höchste Tagesgaserzeugung gestatten. (*Journ. Gasbeleucht.* 1903. 46, 221.)

Die sehr wertvollen Befunde des Verf. stehen im direkten Widerspruche mit den Darlegungen Kunaths (1886), nach welchen die Reinigung des Gases lediglich von der Geschwindigkeit des Hindurchgehens abhängen soll; tatsächlich ist die „Kunath'sche Regel“, wonach die Reinigerkisten eines Systems mit mindestens 0,23 qm Querschnitt auf 100 cbm höchste Tageserzeugung zu bauen sind (entsprechend 5 mm Durchgangsgeschwindigkeit), von den Konstrukteuren bis auf den heutigen Tag anerkannt und wohl allgemein befolgt worden.

Neuere Lukaslampen.

Ein durch 17 Abbildungen erläuteter Überblick über Entwicklung und Fortschritt der unter dem Typ der sog. Lukaslampe bekannten Intensiv-Gasglühlichtbrenner. (*Journ. Gasbeleucht.* 1903. 46, 250.)

Die Konstruktionen sind zum Teil insofern recht belchrend, als sie den Mangel einfachster theoretischer Kenntnisse augenfällig verraten.

Zur Frage der Anwendbarkeit der schweren Naphtha und der Rückstände zur Fabrikation von mineralischen Schmierölen.

Von K. W. Charitschkow.

In einer früheren Arbeit hat Verf. Naphtha, die zur Herstellung von Schmierölen tauglich ist, dahin charakterisiert, daß sie sich auszeichnen soll durch niedriges spezifisches Gewicht, unbedeutende Viskosität, geringen Gehalt an Harz und verhältnismäßig leichte Destillation mit Wasserdampf. Als besonders typisch wird das „Maschinenöl“ aus der Bakuschen Naphtha angesehen, welches 25 Proz. derselben ausmacht. Die Naphtha anderer Provenienz wurde auf die Zusammensetzung ihrer Kohlenwasserstoffe untersucht. Bei der Destillation bis 360° mit überhitztem Dampfe wurden aus Naphtha des Dagestangebietes nachstehende Fraktionen erhalten:

Kerosin	34	Proz.
Solaröl	spez. Gew. 0,860—0,903	17
Spindelöl	„ „ 0,903—0,910	4,6
Maschinenöl	„ „ 0,920—0,927	6,1
Zylinderöl	„ „ 0,939—0,950	16,0
Harz (schwarzes Pech) „ „	1,02 und höher	18—20

Der Gehalt an Spindelöl ist mithin bedeutend geringer als in der Bakuschen Naphtha. Die Reinigung der Destillate ist leicht und der Verbrauch an Reagentien gering. Der Destillationsrückstand ist eine harte, leicht schmelzende Masse, welche zu vielen Zwecken dienen kann, und unterscheidet sich von den Destillationsrückständen anderer Naphtha nicht. Genauer wurde die Grosnysche Naphtha studiert, sie ergab bei der Destillation im Vakuum nachstehende Fraktionen:

I. Destilliert bei 250 mm Vakuum.

1. Fraktion bis 245°	8,3	Proz.	spez. Gew. 0,8654	Entflammungspunkt 62°
2. „ 245—270°	11,0	„	„ „ 0,8944	„ 87°
3. „ 270—300°	10,7	„	„ „ 0,9084	„ 93°
4. „ 300—325°	10,0	„	„ „ 0,8960	„ 48°
5. „ 325—350°	15,0	„	„ „ 0,8720	„ 22°

II. Destilliert bei 200 mm Vakuum.

1. Fraktion bis 235°	14,5	Proz.	spez. Gew. 0,8744	Entflammungspunkt 57°
2. „ 235—300°	17,0	„	„ „ 0,9084	„ 108°
3. „ 300—340°	11,3	„	„ „ 0,8954	„ 26°
4. „ 340—350°	16,7	„	„ „ 0,8674	„ 18°

Das Sinken des spezifischen Gewichtes und des Entflammungspunktes von 300° ab deutet auf Zersetzung hin. Die Fraktion 270—300 bei I und 235—300 bei II weisen die gleichen technischen Eigenschaften auf. Die Viskosität betrug, nach Engler bestimmt, für I 2'40'', für II 2'30''. — Da aus der Grosnyschen Naphtha nur wenig Schmieröl vom gewöhnlichen Bakuschen Typus erhalten wird, wurden Versuche angestellt, aus erstgenannter Naphtha Schmieröle anderer Typen und mit anderen Eigenschaften zu erhalten. Aus einem größeren Versuche ergaben sich folgende Zahlen:

	Spez. Gewicht	Proz.	Spez. Gewicht der Fraktion	Viskosität nach Engler
1. Fraktion bis 0,880	0,880	6,7	0,873	1'04''
2. „ 0,880—0,890	0,890	2,83	0,886	1'07''
3. „ 0,890—0,900	0,900	7,7	0,889	1'20''
4. „ 0,900—0,910	0,910	5,2	0,901	1'40''
5. „ 0,910—0,927	0,927	7,8	0,907	1'12''
6. „ 0,927—0,935	0,935	8,0	0,916	3'12''
7. „ 0,935—0,940	0,940	6,0	0,922	4'40''
8. „ 0,940—0,945	0,945	7,8	0,929	8'27''
9. „ 0,945—0,950	0,950	6,8	0,937	10'11''
10. „ 0,950—0,955	0,955	2,83	0,941	—
11. „ 0,955—0,960	0,960	4,90	0,953	—
12. „ } über 0,960	0,960	2,83	0,965—0,983	—
13. „ }				

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die hochsiedenden Fraktionen der Grosnyschen Naphtha bei sehr hohem spezifischen Gewichte eine niedrigere Viskosität haben als die gleichen Fraktionen der Bakuschen Naphtha, worin die Schwierigkeit für die Gewinnung von Schmierölen aus Grosnyscher Naphtha liegt. Die Fraktion 6 hat eine Viskosität, die dem dünnsten Bakuschen Schmieröle entspricht. Fraktionen 7 und 8 sind Produkte, die dem Maschinenöle nahe stehen, haben aber ein höheres spezifisches Gewicht. No. 9 gleicht dem Zylinderöl, ist aber schwerer. No. 11 steht zwischen Zylinderöl und Naphthaharz oder Vaseline, No. 12 und 13 haben die Konsistenz von Salben und stellen das sog. „Naftalan“ dar. Der Destillationsrückstand ist dem Steinkohlenpech ähnlich und gleicht den Destillationsrückständen der Derbenter Naphtha. — Aus diesen Daten geht hervor, daß die Grosnysche Naphtha zur Fabrikation von Schmierölen wenig geeignet ist.

Zum Schluß erörtert Verf. die Frage, ob es nicht möglich wäre, die hochsiedenden Fraktionen ohne Destillation mit Hilfe von Reagentien zu isolieren. Naphtharückstände lösen sich in Amylalkohol, und zur Lösung können Stoffe hinzugesetzt werden, die sich mischen, die höheren Naphthafractionen aber nicht lösen, wie z. B. Äthylalkohol. Diese Versuche sind noch nicht beendet, geben aber anscheinend positive Resultate. (*Westnik shirow. weschtsch.* 1902. 3, 351.)

Die Kontraktion der Bierwürze bei der Abkühlung von 14 und 18 auf 4° R.

Von Franz Cerny.

Windisch und Mohr haben eine Reihe von Bestimmungen von Volumenveränderungen bei Würzen ausgeführt, wobei sie für die Konzentration der Würze von 80 auf 4° R. den Faktor 4,2, für die Temperatur von 14—11° R. den Faktor 0,23 bestimmt haben. In der von der k. k. Normaleichungskommission zusammengestellten Reduktionstafel ist der bei der bis jetzt üblichen amtlichen Kühlshifferhebung in Betracht kommende Faktor für 9—80° R. mit 4,4 angegeben, was mit den Angaben von Windisch und Mohr ziemlich gut übereinstimmt. Da die amtliche Erhebung der Menge und Gradhaltigkeit, ohne die Normaltemperatur von 14° R. abzuwarten, oft schon bei 18° R. vorgenommen wird, hat Verf. es unternommen, die Volumverminderung der Bierwürze bei der Abkühlung von 14 und 18° R. auf die Anstelltemperatur von 4° R. durch Kontraktionsversuche zu bestimmen. Die Resultate derselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, und die für die Kontraktion angegebenen Zahlen sind die Durchschnitte von 2—3 Bestimmungen.

Kontraktion von 100 hl Bierwürze bei der Abkühlung auf 4° R. (ausgedrückt in Litern):

I. Abkühlung von 14 auf 4° R.		II. Abkühlung von 18 auf 4° R.	
Saccharometergrade	Kontraktion in Litern	Saccharometergrade	Kontraktion in Litern
20	23,55	20	37,00
18	22,85	18	34,70
16	20,40	16	32,60
14	19,15	14	31,40
12	17,60	12	29,30
10	16,50	10	26,90
8	15,70	8	25,60
6	13,55	6	23,60
4	12,05	4	21,80
2	10,60	2	19,80
Wasser	9,05	Wasser	18,20

(*Allgem. Ztschr. f. Bierbr. u. Malzfabr.* 1903. 31, 136.)

Über die Keimfähigkeit von Darmmalzen.

Von K. Schnitzlein.

Daß bei Darmmalzen noch Körner keimfähig sind, ist lange bekannt, doch fehlten bis jetzt nähere Angaben auf Grund exakter Versuche. Um ein Urteil zu gewinnen, wie weit noch bei verschiedenen Malztypen überhaupt die Zahl der noch lebens- und wachstumfähigen Körner gehen kann, wurden Keimversuche mit 6 Malzen des Münchener und weiteren 5 des Pilsener Typus verschiedener Provenienz auf Veranlassung von H. Will durchgeführt. Ein Korn wurde erst dann als gewachsen angesprochen, wenn entweder der Blattkeim über die Länge des Kornes hervorgetreten war, oder wenn frische Wurzeln hervorgebrochen waren. In 2 Tabellen sind die Resultate der Keimversuche zusammengestellt. Die Keimfähigkeit der Malze bewegte sich beim Münchener Typus zwischen 0,75 und 4,25 Proz., bei den Pilsener Malzen zwischen 11,0 und 51,5 Proz. Es ist daraus ersichtlich, daß ein Malz, welches überhaupt noch Keim-

fähigkeit besitzt, aus diesem Grunde allein nicht in bezug auf Abdarrung beanstandet werden kann, so lange die Keimfähigkeit innerhalb gewisser Grenzen dem Malztypus entspricht. Einen direkten Schluß aus der Keimfähigkeit auf die Abdarrung zu ziehen, wäre schon deshalb nicht angebracht, weil die Faktoren, welche die Lebensfähigkeit des Malzes bedingen, ganz verschiedene sein können und bis jetzt noch nicht festgestellt sind. (Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 185.)

Vergleichende Gärversuche

mit gepichteten und lackierten Gärbottichen, sowie solchen, die mit Brüsseler Pechlack und Paraffin behandelt waren.

Von Franz Smits.

Zu den Versuchen wurden Holzbottiche verwendet, welche mit dem Theurer-Pichapparate mit gewöhnlichem Pech (I), sowie auch mit einem sog. Pechlacke (wahrscheinlich ein Gemisch von Pech und viel Paraffin) gepicht waren (II), ferner solche, welche mit weingeistiger Schellacklösung gestrichen (III), und solche, welche mit Paraffin behandelt waren (IV). Während das Bier nach der Hauptgärung in den Bottichen I und III guten Schaum und schönen Bruch zeigte, sowie feste Hefe ergab und in jeder Beziehung normal war, hatte das Bier der Bottiche II und III keinen Bruch, die Hefe war suppig, der scheinbare Vergärungsgrad 5—6° höher als der des Bieres in lackierten oder gepichteten Bottichen. Beim Pichen der Bottiche zeigte sich jedoch wiederholt, daß die hohe Temperatur des Peches ungünstig auf das Holz einwirkt, daß die Fugen der Bottiche sich mehr oder weniger öffnen und sich dann beim Einwässern nicht mehr zusammenziehen, auch sollen sich nach den Erfahrungen des Verf. die gepichteten Bottiche weniger leicht reinigen lassen als die lackierten. Nach seinen Versuchen hält Verf. noch immer das Lackieren der Bottiche mit tadellosem Schellack als das empfehlenswerteste. (Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 169.)

Über Cornit.

Von G. C. Thomson.

In Menkerhof bei Riga besteht seit 1890 eine Hornindustrie, deren Haupterzeugnis Hornfischbein ist, welches aus indischem Büffelhorn dargestellt wird. Aus dem Rohmaterial konnten bisher nur 25 Proz. Fischbein und 75 Proz. Abfall erhalten werden, letzterer hatte als Stickstoffdüngemittel nur den 8.—10. Teil seines Einkaufwertes. Es gelang nun, die Abfälle auf folgende Weise besser zu verwerten. Die Hornabfälle wurden gewaschen, getrocknet und in ein feines Pulver verwandelt, alsdann schwarz gefärbt, da der natürliche Farbstoff des Büffelhorns nicht intensiv genug ist. Das Mahlgut wird in erwärmten Pressen unter hydraulischem Drucke zu Platten bestimmter Größe gepreßt. Dieses Kunstprodukt ist vom Erfinder „Cornit“ benannt worden. Es steht dem Naturhorn in mancher Eigenschaft nach, z. B. an Elastizität, hat aber den Vorteil, daß es sich in beliebig großen Stücken herstellen läßt. Es hält 1280 kg Druck auf 1 qcm aus. In einer anderen Fabrik werden die Platten zu verschiedenerlei Gegenständen verarbeitet, und das Cornit dürfte mit Hartgummi, besonders für elektrotechnische Zwecke, erfolgreich konkurrieren. Der Preis für Cornit ist etwa halb so hoch wie der für Hartgummi. Ein weiterer Vorzug des Cornits ist, daß es mattgeschliffen durch den Gebrauch nicht leidet und dem Ebenholz ähnlich ist. Auch polieren läßt sich das Cornit gut. (Rigaer Ind.-Ztg. 1903. 29, 5.)

Über Verdampfapparate.

Von Willaime.

Verf. entwickelt über die Verteilung der Heizflächen auf die einzelnen Körper eine eigentümliche, keineswegs einfache Theorie, die den Angaben von Claassen widerspricht, angeblich aber durch die Erfahrung bestätigt wird. (Journ. fabr. sucre 1903. 44, 12.)

Diffusionsverfahren nach Naudet.

Von Naudet.

Mit seinem Verfahren der heißen Einmischung und der Zwangszirkulation mittels Zentrifugalpumpe, unter Benutzung eines Maischsaftes von der Dichte des Rübensaftes, hat Verf. vorzügliche Resultate erzielt und empfiehlt daher seine Methode eindringlichst. (Journ. fabr. sucre 1903. 44, 12.)

In verschiedenen französischen Fabriken hat sich das Verfahren, gegenüber dem bis dahin benutzten, gut bewährt.

Saftreinigung mit Baryt und Schwefligsäure.

Von Wery.

Verf. spricht sich zu Gunsten dieser (in Frankreich schon seit langem mit großer Reklame angepriesenen) Methode aus; beim Einleiten der Schwefligsäure in der Kälte sollen Zuckercalcium- und Zuckerbaryumsulfid entstehen, deren ersteres unlöslich ausfällt, während letzteres als gallertige, aber leicht abfiltrierbare Masse suspendiert bleibt. (Sucrierie Belge 1903. 31, 317.)

Diese Sulfite sollen analog den entsprechenden Carbonaten sein, die aber auch noch niemand rein abgetrennt oder gar analysiert hat.

Über Sandfiltration der Zuckersäfte.

Von Abraham.

Verf. bespricht die verschiedenen Systeme der Sandfiltration und weist nach, daß dem seinigen in jeder Hinsicht der Vorzug gebührt. (D. Zuckerind. 1903. 28, 517.)

Keilmanns Saftanwärmung.

Von Schulz.

Das Verfahren gestattet, vorhandene Diffusionsbatterien so umzumontieren, daß stets eine gleichmäßige und rasche Anwärmung des im ganzen Diffuseur befindlichen Saftes auf 70—80° und daher eine starke natürliche Saftzirkulation erfolgt. Man erhält stets gleich konzentrierte, heiße und schwere Säfte, und das koagulierte Eiweiß bleibt in den Schnitten zurück. (D. Zuckerind. 1903. 27, 557.)

Hecker in Grünigen war mit dem Verfahren zufrieden, konnte aber keine Zirkulation beobachten; Zahlenangaben fehlen noch ganz.

Über Steffens „Separations-Verfahren“.

Von Kuthe.

Nach dem Verf. ist dieses, neuerdings mit großer Reklame angepriesene Melasse-Entzuckerungsverfahren nichts weiter als eine zum Teile verschlechterte Auflage des „Ausscheidungsverfahrens“; die geforderten Summen sind übertrieben und ganz ungebührlich, und für die deutsche Industrie liegt kein Grund vor, ein längst bekanntes gutes Verfahren unter der Flagge eines neuen für schweres Geld zu erwerben. (D. Zuckerind. 1903. 28, 515.)

Verarbeitung

von Grünsirupen nach Czapikowski-Karlik's Methode.

Von K. Andrlík und Vl. Staněk.

Man beschäftigt sich in letzter Zeit in Böhmen viel mit vollkommener Entzuckerung der Sirupe, soweit sie durch Krystallisation zu erzielen ist. Die Verf. beschreiben praktische Versuche nach der Methode Czapikowski-Karlik, wie man in Niemburg arbeitet. Die Grünsirupe vom scheinbaren Reinheitsquotienten 78—81 wurden bis auf 62 bis 64° Bg. in Saturationskesseln verdünnt, mit Kalk bis zur Alkalinität von 0,2 Proz. CaO versetzt, auf 90° C. erwärmt und bis zu mit Phenolphthalein wahrnehmbarer Alkalinität geschwefelt und filtriert, und zwar mit Perfektfiltern der Firma Aktien-Gesellschaft vorm. Breitfeld, Daněk & Co. in Karolinenthal. Die ganz klaren Sirupe wurden auf Korn im liegenden Vakuum (System Karlik-Czapikowski) mit Rotationsheizkörpern verkocht. Dieses Vakuum faßt bis 300 Ztr. Füllmasse. Das Verkochen auf 93—94° Bg. dauert 36 Std. Nachher werden die Sirupe durch den aus dem II. Produkte ablaufenden Sirup verdünnt. Die angewendete Menge beträgt gegen 35 Ztr. Die verkochte Masse wird in Reservoir eingelassen, wo man noch ungefähr 35 Ztr. Melasse zugibt. Nach spontaner Abkühlung der Zuckermasse auf 40—45° C. kann man schon nach 12—24 Std. zentrifugieren. Das II. Produkt war gleichkörnig, leicht und dem I. Produkte ähnlich. Der ablaufende Sirup hatte einen Reinheitskoeffizienten von 62—64. Die Verf. studierten den Gang, analysierten die Produkte und Abfälle und sind zu folgenden Resultaten gekommen. Die zu bearbeitenden Sirupe von 78—81 Reinheit werden durch Schwefeln erheblich entfärbt. Das Sandfilter „Perfekt“ hat klare Filtrate geliefert (für die Verarbeitung von 5000 Ztr. Rüben reichen 2 Filter aus). Das Waschen bei diesen Filtern ist sehr zweckmäßig eingerichtet. Die Menge der Trübung in den filtrierten Sirupen war sehr gering, 3—6,6 mg, in II. Füllmasse 10,4—13,5 mg in 100 Trockensubstanz. Der Perfektkrystallisator von Karlik-Czapikowski mit rotierendem Heizsystem hat sich auch sehr gut bewährt (die Heizfläche beträgt 30 qm); da die Masse beim Abdampfen durch das Heizsystem fortwährend gemischt wird, kommt keine Überhitzung vor, was für die Qualität der Zuckermasse wichtig ist. Das II. Produkt war gleichmäßig gekörnt, sehr leicht (18—24 Stammer-Einheiten auf 100 g Trockensubstanz); auch die Ausbeute war gut, und zwar 50—52 Proz. II. Produkt aus II. Füllmasse. Dieser Zucker hatte 85—86 Rendement. Beim Verkochen im Vakuum tritt jedoch eine Färbung ein. Reinheitskoeffizient der Ablaufsirupe = 64—65. Die Menge der Melasse war 1,4 Proz. auf das Gewicht der verarbeiteten Rüben. (Listy cukrovarnické 1903. 21, 270, 676.)

Verarbeitung der Nachprodukte.

Von Matthis.

Verf. hat in Otleben eine neue (öffentlich noch nicht diskutierbare) Methode eingeführt, die es gestattet, die blank abgekochten Sirupe binnen 5 Tage in gutes, gleichmäßiges Nachprodukt und in Melasse zu zerlegen. Anlage und Betrieb sind sehr billig. (D. Zuckerind. 1903. 27, 553.)

Verarbeitung der Nachprodukte.

Von Ehrhardt.

Verf. schlägt die Benutzung von Preßluft vor, die nicht umrühren, sondern nur durch den Auftrieb wirken, die Krystalle in den Bassins schwebend erhalten und die Masse gleichmäßig mischen soll. (D. Zuckerind. 1903. 27, 554.)

Krystallisation der Nachprodukte.

Von Schnell.

Verf. fand bei seinen in Casetas (Spanien) angestellten Versuchen nach Claassens Verfahren, dessen Angaben und Vorschriften auch für die dortigen Verhältnisse durchaus zutreffend und erhielt sehr befriedigende Ergebnisse. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 627.) λ

Melassenentzuckerung nach Steffen.

Von Schwenzer.

Die Arbeit mit Ablauf vom 1. Produkt geht gut und glatt, doch ist die Anlage sehr teuer, und man braucht viel kaltes Wasser. (D. Zuckerind. 1903. 27, 558.) λ

Viskosität der Melassen.

Von Prinsen-Geerligs.

Aus seinen sehr ausführlichen, an natürlichen und synthetischen Lösungen angestellten Versuchen, deren sehr interessante Einzelheiten hier nicht erörtert werden können, schließt Verf.: 1. daß man Viskositäten nur an gesättigten Lösungen ursprünglicher Konzentration untersuchen darf; 2. daß man vergleichbare Resultate nur bei Einhaltung genau gleicher Temperaturen erzielt; 3. daß man der mechanischen und chemischen Reinigung aller Produkte die größte Aufmerksamkeit zu schenken hat; 4. daß beim Kochen, Rühren und Zentrifugieren die richtigen Körnungen, Konzentrationen und Temperaturen genaustens einzuhalten sind. (D. Zuckerind. 1903. 27, 546.) λ

Zuckerindustrie in Australien.

Von Kassner.

Die übereilt und an unzweckmäßiger Stelle eingeführte Rübenzuckerindustrie bietet vorerst keinerlei Aussichten, da der Rübenbau zu viel Personal und Handarbeit erfordert; viel Zukunft hat aber der Zuckerrohrbau, für dessen Vervollkommnung durch großartige Bewässerungsanlagen und durch Errichtung einer eigenen Versuchsstation in erfolgreichster Weise gesorgt worden ist. (D. Zuckerind. 1903. 28, 530.)

Zur Leitung der Versuchsstation wurde ein hervorragender Spezialist berufen, Dr. Maxwell (früher in Hawaii); er erhält 3000 £ Jahresgehalt, von dem die Hälfte die Regierung bezahlt, die andere Hälfte die Pflanze. λ

Schlamm-Analysen. Von Stutzer. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 629.)

Witkowitz-Heizkörper. Von Niessen. (Centralbl. Zuckerind. 1903. 11, 630.)

Alkalität und Beschaffenheit des Rohzuckers. Von Otto. (D. Zuckerind. 1903. 27, 561.)

Verfahren zur Herstellung von Cellulose mittels Phenole. Von F. A. Bühler. (Chem. Industrie 1903. 26, 138.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Zur Kenntnis der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen.**

Von F. Förster und K. Gyr.

Bei der Elektrolyse wässriger Jodidlösungen geht das an der Anode entstehende Hypojodit bezw. das Jodat durch kathodische Reduktion immer wieder verloren, wenn dies nicht durch einen kleinen Zusatz von gelbem Kaliumchromat zum Elektrolyten verhindert wird. Dies haben die Verf. benutzt, um die anodischen Vorgänge bei der Jodid-Elektrolyse zu erforschen. Sie gelangten zu folgenden Ergebnissen: Während die Elektrolyse einer neutralen, normalen Jodkaliumlösung mindestens eines Anodenpotentials von 0,52 V. bedarf, erfährt dieser Wert in Gegenwart von Alkali keine Verminderung. Primär entsteht an der Anode freies Jod, in der alkalischen Lösung bilden sich, vielleicht auch primär, neben und im Gleichgewicht mit Jod unterjodige Säure und Hypojodit an der Anode. In neutraler Jodkaliumlösung bleiben während und nach der Elektrolyse kleine Mengen von freiem Jod und Alkali im Gleichgewicht mit Spuren von unterjodiger Säure bestehen, während die Hauptmenge des anfangs entstandenen Hypojodits sofort sich in Jodat verwandelt. Ist die Jodkaliumlösung stärker alkalisch, so erlangt der durch den anodischen Vorgang im Elektrolyten anfangs ausschließlich erzeugte Hypojodit-sauerstoff eine größere Beständigkeit, verwandelt sich aber, wenn seine Konzentration ansteigt, immer schneller in Jodatsauerstoff. Das Hypojodit erreicht hierdurch allmählich eine konstante Konzentration, welche bei gegebener Versuchsanordnung durch Stromstärke, Temperatur, den Jodid- und den Alkaligehalt der Lösung beeinflusst wird. Ist diese Konstanz des Hypojodits erreicht, so liefert die Elektrolyse nur noch Jodat. Bei der Elektrolyse sehr verdünnter alkalischer Jodkaliumlösungen entsteht auch Sauerstoffgas, dessen Menge mit abnehmender Jodidkonzentration steigt und für den gleichen Wert derselben um so größer ist, je stärker die Alkalität der Lösung und je höher Stromdichte und Temperatur sind. Perjodat entsteht bei der Elektrolyse von Jodidlösungen, wenn überhaupt, dann nur in ganz geringen Mengen. Zum Schluß werden noch die zweckmäßigsten Bedingungen für die elektrolytische Darstellung von Alkalijodaten gegeben. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 215.) d

Beiträge zur Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.

Von F. Förster und E. Müller.

Bereits vor etwa 3 Jahren hatten die Verf.¹⁷⁾ eine Theorie der Alkalichlorid-Elektrolyse entwickelt, die mehrfache Einwände erfahren hatte. Ein umfassenderes Beobachtungsmaterial, dessen wichtigste Tatsachen sie mitteilen, hat sie zu den folgenden theoretischen Vorstellungen über die anodischen Vorgänge bei der Chlorid-Elektrolyse geführt. Bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen, welche Chlor-Ionen enthalten, werden an der Anode diese zu freiem Chlor entladen, während zugleich an ihr unterchlorige Säure und Hypochlorit entstehen. Hypochlorit entsteht auch im Elektrolyten durch Wechselwirkung daselbst vorhandenen Alkalis mit dem anodisch entstandenen Chlor, doch kann nur das in einiger Entfernung von der Anode auftretende in begrenzter Menge im Elektrolyten verbleiben. Ebenso bildet sich Chlorat bezw. Chlorsäure entweder durch den anodischen Entladungsvorgang oder sekundär im Elektrolyten. Jene Bildung erfolgt stets unter Sauerstoffentwicklung, diese ohne eine solche. Die Bedingung der ersteren ist eine genügende Menge von ClO' , wie sie in alkalischen und neutralen Lösungen entsteht, die der letzteren freie unterchlorige Säure, die in schwach angesauerter Lösung neben Hypochlorit bestehen kann. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 171, 195.) d

Der elektrische Ofen Kjellin zur Fabrikation von Stahl.

Von H. Becker.

Der beschriebene und abgebildete Ofen hat eine kreisrunde Rinne, die von einem feuerfesten Ringe gebildet und mit dem Schmelzgute beschickt wird. Die Rinne geht durch die Mitte eines aus einem Eisenkern gebildeten Quadrates, dessen Ebene senkrecht zu der des Ringes steht, und dessen in der Achse des Ringes liegende Seite mit einer Spule versehen ist. Werden nun durch diese Wechselströme geschickt, so erzeugen sie Induktionsströme im Schmelzgute, die dieses bis zum Flüssigwerden erhitzen. Zugegebenes Eisenoxyd kann dann das Eisen entkohlen. Als Wirkungsgrad werden 75 Proz. angegeben. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 9.) d

Neue osmotische Membranen, die nach dem elektrolytischen Verfahren hergestellt werden. (Vorläufige Mitteilung.) Von H. N. Morse. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 173.)

Über künstlichen Graphit. Von F. Foerster. (Chem. Ind. 1903. 26, 86.)

Der Quecksilberlichtbogen. Von Ch. Pr. Steinmetz. (Electrical World and Eng. 1903. 41, 316.)

Elektrolysatoren zur Herstellung von Bleischwamm. Von D. Tommasi. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 9, 260.)

Pumpen und sonstige Hilfsapparate für elektrolytische Anlagen. Von H. Browne. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 9, 261.)

Der Akkumulator und die Elektrochemie. Von J. Izart. (L'Électricien 1903. 23, 145.)

Über die Fabrikation der Soda und des Chlorkalkes nach dem Verfahren von J. G. A. Rhodin. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 4.)

17. Gewerbliche Mitteilungen.**Neue Trichtermensur.**

Für den Rezepturtisch sowohl, als auch für die chemische und Spezialitäten-Fabrikation scheint eine von der Porzellan-Manufaktur W. Haldenwanger-Charlottenburg in den Handel gebrachte Trichtermensur praktisch zu sein. In ihrer Kombination von Messur und Trichter macht sie einen besonderen Trichter, welcher letzterer oft lästig werden kann, überflüssig, vermeidet demnach die so häufigen Verunreinigungen durch bereits anderweitig benutzte Trichter und gestattet selbst dem unbeholfensten Arbeiter ein schnelles und sauberes Einfüllen von pharmazeutischen Spezialitäten bezw. flüssigen Präparaten aller Art. Dickflüssige Stoffe, wie Terpentin, Ricinusöl, Lacke usw. fließen, da der Strahl stets gleichmäßig bleibt, immer sauber ein. Bei getrübbten Flüssigkeiten kann man in der Öffnung des Trichters etwas Filtrierbaumwolle anbringen. c

**Auftauen und Durchstemmen gefrorener Straßenbedeckungen.**

Bekannt ist die Anwendung gebrannten Kalkes zum Auftauen des Bodens für Erdarbeiten. Wirksamer und unter Umständen einfacher gestaltet sich die Arbeit mit Dampf, den man etwa aus einer kleinen Lokomotive unter Holzkisten ausströmen läßt, die über die aufzutauende Fläche gestülpt werden. Auf diese Weise vermochte die Gasanstalt Mannheim im vorigen Winter bei einer Kälte bis $-12,5^{\circ}$ eine $\frac{1}{4}$ km lange, 80 mm weite Gasleitung in dem 85 cm tief gefrorenen Erdboden zu verlegen. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 227.) r

Gewinnung von metallischem Silber, Gold und Platin aus den Rückständen beim photographischen Prozeß. Von J. Lorenzen. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 298.)

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1899. 23, 367.