Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 9. Mai 1903. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 37.) No. 8. 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 das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsberechnungen überhaupt.

Von Paul Köthner.

Für das Atomgewicht des Tellurs hat Erdmann[1]) den Mittelwert Te = 126,73 berechnet, K. Seubert[2]) dagegen Te = 126,6 (H = 1). Verf. hält Seuberts Angabe für unrichtig. In Seuberts Sondertabelle findet man die für Tellur gefundenen Atomgewichte auf O = 16 bezogen und auf 0,1 Einheiten abgerundet. Aus diesen Zahlen ist das Mittel genommen und abermals abgerundet worden. Nach der Umrechnung auf H = 1 ist schließlich zum dritten Male eine Kürzung vorgenommen worden. Wenn man aber einen gekürzten Mittelwert auf eine andere Einheit umrechnet und diese Zahl wiederum kürzt, so kann unter Umständen die ganze Mühe der Berechnung illusorisch werden. In dem vorliegenden Falle ist das besonders augenfällig. Solange neben den auf die Wasserstoffeinheit gegründeten überhaupt noch Zahlen geführt werden, welche sich auf den 16. Teil des Gewichtes von einem Atom Sauerstoff beziehen, muß man zum mindesten erwarten, daß die proportionalen Zahlen eines Elementes wirklich in dem Verhältnis 16 : 15,88 stehen. Das kann aber nur erreicht werden, wenn wenigstens die umgerechneten Zahlen ungekürzt gegeben werden. Geschieht das nicht, so kann unter Umständen eine nie gefundene Zahl berechtigt erscheinen. — Der Mittelwert aller seither bekannten Atomgewichtsbestimmungen ist, auf die Wasserstoffeinheit bezogen: Te = 126,71. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **34**, 403.) *δ*

Über Löslichkeitsbeeinflussungen durch anorganische Salze.

Von Wilhelm Biltz.

Die zuerst von Rothmund[3]) untersuchte Löslichkeitsbeeinflussung von Phenylthiocarbamid in Wasser durch Zusatz von Elektrolyten wird auf eine größere Anzahl von Salzen ausgedehnt. Es zeigt sich hierbei die Regelmäßigkeit, daß die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs fast gar nicht durch Jodide, stärker durch Bromide, am stärksten aber durch Chloride zurückgedrängt wird. Die Alkalimetalle beeinflussen die Löslichkeit in der Reihenfolge Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium, Ammonium, Cäsium, während nach ihrem chemischen Verhalten die Folge Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium zu erwarten gewesen wäre. Und zwar erniedrigen die Natriumsalze die Löslichkeit am meisten, Lithiumsalze schon fast gar nicht, während Rubidium-, mehr noch Ammonium- und am meisten Cäsiumsalze die Löslichkeit sogar erhöhen. (Ztschr. physikal. Chem. *1903.* **43**, 41.) *n*

Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoff-Ions, abgeleitet aus Überführungszahlen mit Salzsäure.

Von A. A. Noyes und G. V. Sammet.

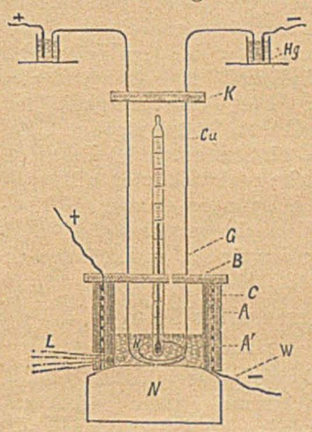
Zur Berechnung des Dissoziationsgrades von Säuren braucht man den Wert der äquivalenten Leitfähigkeit des Wasserstoff-Ions. Da im Verhältnis zu der Genauigkeit, mit der die Leitfähigkeit anderer Ionen bekannt ist, die bisherigen Werte für die Leitfähigkeit des Wasserstoff-Ions nicht befriedigen, so unternahmen die Verf. eine Revision dieser Größe. Dazu bestimmten sie zunächst die Überführungszahl für Salzsäure und fanden für $^1/_{60}$ molare Lösung bei 20° $n = \frac{v_{Cl}}{u_H + v_{Cl}} = 0{,}16743$. Die äquivalente Leitfähigkeit des Chlor-Ions ist aus einer Anzahl von Untersuchungen der Überführungszahl und Leitfähigkeit von Chlornatrium und Chlorkalium mit einem großen Grade von Genauigkeit bekannt. Für 20° wird als wahrscheinlichster Wert $v_{Cl} = 68{,}5$ angesetzt. Aus diesen beiden Zahlen berechnet sich die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoff-Ions für 20° $u_H = 340{,}0$. Mit Hilfe des von Déguisne bestimmten Temperaturkoeffizienten ergeben sich die Werte für 18° zu 329,8, für 25° zu 364,9. Diese Zahlen sind um 5,8 Proz. größer als die seinerzeit von Ostwald angegebenen und um 3,8 Proz. größer als die von Kohlrausch berechneten Werte. Dennoch glauben die Verf., daß die mögliche Fehlergrenze dieser Zahlen 0,8 Proz. nicht übersteigt. (Ztschr. physikal. Chem. *1903.* **43**, 49.) *n*

[1]) Ztschr. angew. Chem. *1901.* 14, 841. Lehrb. anorg. Chemie, 3. Aufl. *1902*, S. 722.
[2]) Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **33**, 247.
[3]) Ztschr. physikal. Chem. *1900.* **33**, 401.

Eine Methode zur Bestimmung des Brechungsindex von festen Kohlenwasserstoffen mit dem Pulfrichschen Refraktometer.

Von Charles Mabery und Lee Shepherd.

Die Verf. benutzen als Heizquelle zum Schmelzen des Kohlenwasserstoffs Elektrizität und haben an dem Pulfrichschen Refraktometer folgende elektrische Heizvorrichtung angebracht: Der äußere Draht *W* ist über eine dünne Asbestplatte *A* gezogen, welche das Glasgefäß umgibt; eine andere, dickere Platte ist an der Außenseite befindlich, um Wärmeausstrahlung zu vermeiden. Neusilberdraht von derselben Stärke wird für die innere Leitung verwendet und oberhalb des Glasgefäßes an längere Leitungsdrähte angeschlossen, die zweimal gebogen sind und in Quecksilbergefäße eintauchen. Die Leitungsdrähte werden durch einen Kork *K* festgehalten, sowie durch den Asbestdeckel *B*, welcher auch dazu dient, die Wärme festzuhalten. Die innere Leitung dient auch als Rührer, indem man sie auf und nieder bewegt, was wegen der tiefen Quecksilbergefäße möglich ist. In dieser Weise wird der feste Körper nach dem Schmelzen sehr gleichmäßig erhitzt. Der feste Körper wird in das Glasgefäß auf die Oberfläche des Prismas *N* gebracht, durch den erhitzten Draht geschmolzen und die Temperatur durch den inneren Leitungsdraht konstant gehalten, wie es durch das Thermometer angezeigt wird. Die Lichtstrahlen *L* treffen auf das Prisma durch einen Spalt von 0,5 qcm in der Asbestplatte. Ein Strom von 3—5 A. war genügend, um die gewünschte Temperatur bei den Bestimmungen zu erhalten. Mit dieser Vereinigung innerer und äußerer Erhitzung kann leicht eine Temperatur von 100° konstant eingehalten werden. Diese Methode wurde auf die Bestimmung des Brechungsindex von Kohlenwasserstoffen angewendet, welche direkt aus pennsylvanischem Petroleum abgeschieden waren. (Amer. Chem. Journ. *1903.* **29**, 274.) *γ*



Über die Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur bei Stoffen, die eine geringe Krystallisationsgeschwindigkeit haben.

Von W. Borodowsky.

Stoffe mit großer Krystallisationsgeschwindigkeit $\left(>3\,\frac{mm}{Sek.}\right)$ zeigen ein typisches Verhalten der Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur. Bei Unterkühlungen bis 15—20° wächst die Krystallisationsgeschwindigkeit der Unterkühlung proportional, dann bleibt sie während eines langen Intervalles von der Temperatur unabhängig, schließlich nimmt sie mit fallender Temperatur wieder ab. Dagegen nimmt bei Stoffen mit geringerer Krystallisationsgeschwindigkeit diese zunächst zwar ebenfalls der Unterkühlung proportional zu, erreicht aber bei 15—20° Unterkühlung ein ausgeprägtes Maximum und fällt dann bei weiterer Unterkühlung bald ab. Von 6 untersuchten Stoffen bildete nur eine Modifikation des Salipyrins eine Ausnahme, bei der das Maximum bei einer Unterkühlung von 31,8° gefunden wurde. Beimengungen verringern die Krystallisationsgeschwindigkeit. Wird der Durchmesser der Beobachtungsröhren vermindert, so wird der Einfluß der Krystallisationswärme auf die Krystallisationsgeschwindigkeit kleiner und daher das Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschoben. Bei unendlich engen Röhren — wenn also die Krystallisationswärme momentan abgeleitet würde — müßte demgemäß die Krystallisationsgeschwindigkeit vom Schmelzpunkte an mit der Temperatur abnehmen. Die Krystallisationsgeschwindigkeit würde also in diesem Grenzfalle dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur zeigen wie die Geschwindigkeit aller anderen Umwandlungserscheinungen. (Ztschr. physikal. Chem. *1903.* **43**, 75.) *n*

Ein Platintiegel für Kohlenstoffverbrennungen. Von John V. R. Stehman. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 237.)

Die Gefrierpunkte von verdünnten Lösungen. Von Th. W. Richards. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 291.)

Manometer mit Nullpunkteinstellung und Visierlupe. Von A. Wohl. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 674.)

Über Polonium. Von F. Giesel. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 728.)

Phosphor als Katalysator. Von C. Stich. (Pharm. Ztg. *1903.* **48**, 304.)

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**, 248, 257, 266.)

2. Anorganische Chemie.

Über den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd.

Von F. W. Küster und Max Grüters.

Während es bekannt ist, daß kochende Sodalösung aus der Luft nicht unbeträchtliche Mengen Kohlendioxyd unter Bicarbonatbildung aufnimmt, haben die Verf. festgestellt, daß sie auch Kohlendioxyd abgibt. Ob Sodalösung aus der Atmosphäre Kohlendioxyd aufnimmt oder umgekehrt solches an die Atmosphäre verliert, hängt lediglich davon ab, ob die Gleichgewichtsspannung des Kohlendioxydes der Lösung kleiner oder größer ist als der Partialdruck dieses Gases in der umgebenden Atmosphäre. Bei besonderen, unter Ausschluß der atmosphärischen Luft ausgeführten Versuchen der Verf. zeigte sich, daß der Zerfall der Soda beim Kochen in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd ein regelmäßiger ist. Je mehr sich das Natriumhydroxyd in der Lösung anreichert, desto langsamer entweicht das Kohlendioxyd, und zwar in der Weise, daß das Produkt aus Entwickelungsgeschwindigkeit mal entstandenem Natriumhydroxyd annähernd konstant ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Kohlensäure aus Sodalösung fortkocht, ist gar nicht so klein. Aus normaler Lösung entweichen in etwa 11 Std. schon 10 Proz., in 38 Std. 16 Proz. der Säure; Lösungen, welche noch viel größere Mengen Hydroxyd enthalten, entwickeln doch noch ganz regelmäßig Kohlendioxyd. — Die Verf. teilen dann noch Versuche mit, um Aufschluß über die Tension des Kohlendioxydes über den fraglichen Lösungen zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 748.) *β*

Über die Fällung kolloidaler Arsensulfürlösungen.

Von F. W. Küster und Georg Dahmer.

Vor kurzem haben die Verf. den Nachweis geführt[4]), daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung quantitativ Arsensulfür gebildet wird, das jedoch mehr oder weniger lange im Zustande „kolloidaler" Auflösung verharrt. L. Vanino[5]) hat nun Schwerspat als Reagens bezeichnet, mit dessen Hilfe sich in wenigen Sekunden der Entscheid erbringen lasse, ob eine Lösung eine echte oder kolloidale sei. Da sich aber den Verf. Schwerspat als wirkungslos für die Abscheidung des Arsensulfürs erwies, so wiederholten sie die Versuche mit gefälltem Baryumsulfat. Es zeigte sich, daß dieses je nach Art der Fällung und Behandlung sehr verschieden wirkt. Man muß sehr viel von dem Fällungsmittel verwenden, fast 100 T. desselben auf je 1 T. des zu fällenden Kolloides. Holzkohle, frisch ausgeglüht und sorgfältigst mit Wasser ausgewaschen, fällt etwas energischer als Baryumsulfat. Kupferoxyd, durch Verbrennen von Kupfer in Sauerstoff erhalten und mit Wasser ausgekocht, fällt langsam, aber doch immer noch viel schneller als mäßig fein pulverisierter Schwerspat. 5 g Glaspulver hatten binnen 3 Std. 25 Proz. des Sulfids ausgefällt. Chemisch reiner Kalkspat (isländischer Doppelspat), mit Wasser gut ausgewaschen, wirkt, nur grob gepulvert, außerordentlich rasch, von allen von den Verf. geprüften „unlöslichen" Stoffen bei weitem am raschesten, denn die Abscheidung des Sulfids erfolgt fast momentan. 0,2 g Marmor hatten nach $^1/_2$ Min. schon alles Sulfid niedergeschlagen, aber das Sulfid war nicht auf dem „Reagens" niedergeschlagen, sondern es schwebte in äußerst feiner Verteilung in der farblos gewordenen Lösung, so daß es nur durch gute Filter ganz zurückgehalten wurde. Die Verf. glauben nicht, daß einer der genannten Stoffe als Reagens zum Unterschiede kolloidaler von echten Lösungen dienen kann. (Ztschr. anorgan. Chem. *1903.* **34**, 410.) *δ*

Die Hydrate der Molybdänsäure und einige ihrer Verbindungen.

I. Mitteilung.

Von Arthur Rosenheim und Alfred Bertheim.

Außer den aus der Lösung „kolloidaler" Molybdänsäure gewonnenen Hydraten, deren Existenz als chemische Individuen nach den bisherigen Versuchen noch als zweifelhaft gelten kann, sind zwei Hydrate mit Sicherheit bekannt: das gelbe Dihydrat $MoO_3.2H_2O$ und das weiße Monohydrat $MoO_3.H_2O$. Die Verf. beschäftigen sich in vorliegender Arbeit zunächst hauptsächlich mit den chemischen Eigenschaften des Dihydrates. Zur Darstellung des Molybdänsäurehydrates wurde die Vorschrift von Mellingh[6]) befolgt. Die Ausbeute schwankte bei Anwendung von 150 g Ammoniummolybdat zwischen 100 und 115 g Dihydrat. Aus der ursprünglichen Lösung scheidet sich dieses in krystallinischen Krusten ab, die aus schönen durchsichtigen, kanariengelben Prismen bestehen. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, verliert das Hydrat $MoO_3.2H_2O$, den Angaben Parmentiers entsprechend, nach etwa 2 Wochen 1 Mol. Wasser und nimmt dabei eine tiefere eigelbe Farbe an. Beim Liegen an der Luft nimmt es das Wasser nicht wieder auf. Sehr eigentümliche Beobachtungen wurden bei den Löslichkeitsbestimmungen dieser Säure gemacht. Die Löslichkeitskurve zeigt bei 70° einen ausgeprägten Knick, da über dieser Temperatur bei anhaltendem Erwärmen die Löslichkeit des Dihydrates nicht mehr zunimmt. Dieser Punkt ist äußerlich kenntlich an einer schnell eintretenden Trübung der Lösung infolge des Überganges des als Bodenkörper vorhandenen gelben Dihydrates in die haarfeinen weißen Nadeln des sehr wenig löslichen Monohydrates der Molybdänsäure. Daß in der Lösung ferner eine „kolloidale" Molybdänsäure vorliegt, erscheint jedenfalls ausgeschlossen. Jedoch sprechen andere Versuche dafür, daß in der Lösung eine recht stark dissoziierte Säure enthalten ist. Kryoskopische Bestimmungen zweier Lösungen der Säure ergaben das Molekulargewicht 576 bezw. 610. — Das Monohydrat der Molybdänsäure bildet sich entgegen den Angaben von Vivier stets, wenn man das in wenig Wasser suspendierte Dihydrat einige Zeit auf 70° erwärmt. Es besteht aus schneeweißen, sehr feinen Nadeln, bildet mit Wasser eine milchige, selbst nach längerer Zeit sich nicht klärende Suspension, die demgemäß kaum filtrierbar ist. In kaltem Wasser ist es wenig, in warmem Wasser etwas stärker löslich; die Lösungen reagieren stark sauer. Auch dieses Hydrat scheidet sich aus seinen Lösungen beim Abkühlen nicht wieder direkt ab. — Das Molybdänsäuredihydrat zeichnet sich durch eine im Vergleich mit käuflichem Molybdänsäureanhydrid außerordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit aus, und es gelingt daher, mit seiner Hilfe eine Reihe von Verbindungen zu isolieren, die auf anderem Wege wohl nicht zugänglich sind. Die Verf. beschreiben die folgenden: Oxaldimolybdänsäure $\begin{matrix} COO.MoO_2OH \\ COO.MoO_2OH \end{matrix}$; Dimethylmolybdat (aus dem Dihydrat und Methylalkohol); molybdänsaures Acetylaceton; molybdänsauren Salicylaldehyd; Methylmolybdänsäuresalicylsäuremethylester und die entsprechende Äthylverbindung $O_2Mo<\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_6H_4.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$. Ferner wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt, um zunächst qualitativ zu ermitteln, inwieweit die aus dem Molybdänsäuredihydrat erhaltene Säurelösung mit anderen Säuren komplexe Verbindungen bildet. Schlüssige Folgerungen lassen sich aus den Messungen der molekularen Leitfähigkeit noch nicht ziehen. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **34**, 427.) *δ*

Über eine neue Klasse von Peruranaten.

Von J. Aloy.

Wenn man Wasserstoffsuperoxyd zu einem löslichen Uransalz hinzugibt, so entsteht ein weißer Niederschlag von Peruranhydroxyd. Wenn man aber in Gegenwart von Alkalien arbeitet, so erhält man eine Lösung, die von selbst, besser bei Anwesenheit von Alkohol gelbe Krystalle von Peruranaten absetzt. Die Konstitution dieser verschiedenen Verbindungen wird noch stark angefochten. Während die meisten Autoren dem Peruranoxyd die Formel UO_4 beilegen, betrachtet Fairley, der es entdeckt hat, es als ein gemischtes Oxyd $UO_6(UO_3)_2$. Was die gelben Peruranate anbetrifft, so gehen diese nach Melikoff und Pissarshewski aus der Vereinigung von UO_4 mit Peroxyden, wie mit Na_2O_2, hervor. Verf. hat nun Peruranate nach mehreren Verfahren dargestellt. Die erhaltenen Peruranate sind krystallisierte und sehr schwere rote Körper. Sie sind ziemlich unbeständig und verlieren langsam Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur; bei 100° ist die Zersetzung rasch und vollständig. Wasser zersetzt sie zu unlöslichen Uranaten. Es gibt 2 wohlunterschiedene Klassen von Peruranaten: die roten Peruranate des Verf. entsprechen der Säure UO_4, H_2O und die von Fairley entdeckten gelben Salze der Formel $UO_4(M^I_2O_2)_2$. (Bull. Soc. Chim. *1903.* 3. Sér. **29**, 292.) *γ*

Über die Cäsiumjodide.

Von H. W. Foote.

Die Cäsiumperjodide sind von Wells[7]) und von Wells und Wheeler[8]) beschrieben worden, welche die Verbindungen CsJ_3 und CsJ_5 darstellten. Verf. zeigt nun mittels Löslichkeitsbestimmungen, daß Cäsiumtrijodid und Cäsiumpentajodid die einzigen zwischen —4° und —73° bestehenden Cäsiumperjodide sind. Die Phasenregel hat überall als Führerin gedient, und die erhaltenen Resultate stimmen in allen Fällen mit den theoretischen Schlußfolgerungen überein. (Amer. Chem. Journ. *1903.* **29**, 203.) *γ*

Zur Kenntnis der Molybdänsäure. Von Arthur Rosenheim. Prioritätssicherung gegen F. Mylius. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 752.)

Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. I. Von Eduard Jordis. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **34**, 455.)

[4]) Ztschr. anorgan. Chem. *1902.* **33**, 105; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 337.
[5]) D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 662; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 66.
[6]) Gmelin-Kraut, Handbuch 6. Aufl. II, S. 170.
[7]) Amer. Journ. Science *1892.* **43**, 17.
[8]) Amer. Journ. Science *1892.* **44**, 42.

3. Organische Chemie.

Notiz über kolloidales Acetylenkupfer.

Von Franz Küspert.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung gereinigten Acetylens eine geringe Menge ammoniakalisches Kupferchlorür, so wird sie tiefrot und bleibt durchsichtig. Anscheinend liegt ein Hydrosol des Acetylenkupfers vor, weil die Flüssigkeit einige Zeit haltbar ist. Beim Filtrieren jedoch läuft sie farblos ab. Wasserglas, welches nach früheren Erfahrungen des Verf. für die Darstellung von kolloidalem Silber und Gold brauchbare Dienste als Schutzmittel leistet, versagt in diesem Falle; nur ganz vereinzelt wurden filtrierbare Lösungen erhalten. Dagegen liefern Gelatinelösungen, selbst wenn sie nur 0,2-prozentig sind, filtrierbare Sole von langer Beständigkeit und prächtig roter Farbe. Rein hochrote Lösungen erzielt man dann, wenn durch Zusatz von Hydroxylaminsulfat zur Cuproammoniaklösung deren Oxydation verhindert wird. Bei Anwesenheit von Cupriammoniak entstehen nach braun nuancierte Töne. Das Erstarren der Gelatine und wiederholtes Verflüssigen derselben durch gelindes Erwärmen ändert nichts an dem kolloidalen Zustande des Acetylenkupfers. Mit der Zeit tritt, ohne Trübung oder Abscheidung fester Partikelchen, Rauchbraunfärbung auf. Explosivität konnte auch an der eingetrockneten Gallerte nicht konstatiert werden. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **34**, 453.) δ

Beitrag zur Kenntnis von Isomerieverhältnissen der Öl-, Elaïdin-, Eruka- und Brassidinsäure. (Zweite Abhandlung.)

Von Alexius Albitzky.

In der ersten Mitteilung[9]) hat Verf. gezeigt, daß bei nacheinander folgender Einwirkung von unterchloriger Säure und Ätzkali auf Öl-, Elaïdin-, Eruka- und Brassidinsäure Dioxysäuren aus einer anderen stereoisomeren Reihe erhalten werden. So erhält man aus Ölsäure Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 99,5°, aber nicht die vom Schmelzpunkt 136,5°, wie zu erwarten gewesen wäre. Bei weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ergab sich, daß genannte Reaktion nicht die einzige ist, bei der vom Gesichtspunkte der geometrischen Isomerie anormale Produkte erhalten werden, sondern daß man auch bei anderen Reaktionen aus einer gegebenen ungesättigten Säure nach Wunsch die eine oder andere Dioxysäure erhalten kann, daß man eine fertige Dioxysäure in eine andere überführen kann, die ihr stereoisomer ist, und schließlich, daß man von einer Dioxysäure zu einer ungesättigten der anderen stereoisomeren Reihe übergehen kann. Aus Versuchsresultaten kann geschlossen werden, daß es nicht immer möglich ist, aus der Konfiguration des Ausgangsproduktes die Konfiguration des erhaltenen Produktes zu folgern, da auch die Bedingungen, unter denen die Reaktion vorgenommen wird, Bedeutung gewinnen, z. B. ob die Lösung sauer oder alkalisch ist. Näher studiert hat nun Verf. die Umwandlung der Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkte 136,5° in die Elaïdinsäure. Die hierzu benötigte Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dioxystearinsäure bewirkt nicht allein eine Substitution der Hydroxyle durch Brom, sondern ein Teil der angewendeten Dioxysäure erfährt auch eine Umlagerung in die stereoisomere Säure; infolgedessen resultieren auch zwei Dibromide, die der Öl- und Elaïdinsäure entsprechen, und aus denen durch Einwirkungen von Zink und Salzsäure genannte Säuren sich bilden. Ferner hat Verf. die Umwandlung der Dioxysäuren in ihre Stereoisomeren studiert. Die Sättigung der in Eisessig gelösten Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkte 133—135° führt die Substitution eines Hydroxyls durch Brom herbei, der Wasserstoff des anderen Hydroxyls wird aber durch Acetyl ersetzt, es bildet sich also der Acetylester der Bromoxystearinsäure. Bei der Verseifung mit Kalilauge erhält man eine isomere Dioxystearinsäure (Schmelzpunkt 95—97°), welche Umwandlung aber schon während der Bildung des Acetylderivates vor sich gegangen ist. Auf ähnlichem Wege, d. h. auf dem Wege des Durchganges durch den Essigester der Bromoxybehensäure, wurde Dioxybehensäure vom Schmelzpunkte 99° in ihr Stereoisomeres verwandelt. Ferner beschreibt Verf. die Umwandlung der Dioxystearinsäure in ihre Stereoisomeren durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, die Darstellung einer Dioxysäure der anderen stereoisomeren Reihe, das Erukasäuredibromid und das Brassidinsäuredibromid. (Journ. prakt. Chem. *1903.* **67**, 289.) δ

Über die Ester der Ricinolsäure.

Von P. Walden.

Zur Darstellung der Ester der Ricinolsäure verfuhr Verf. folgendermaßen: Die käufliche (Mercksche) Ricinolsäure wurde mit dem gleichen Gewichte des entsprechenden reinen Alkohols versetzt, die durch Eis gekühlte Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, über Nacht stehen gelassen, alsdann mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt, mit Wasser gewaschen, mit kalzinierter Potasche getrocknet und im luftverdünnten Raume fraktioniert. Die Darstellung der säuresubstituierten Ester geschah in der Weise, daß die destillierten freien Ricinolsäureester mit der doppelten Menge des theoretisch erforderlichen Säurechlorids versetzt und während etwa 1/4 Std. im Wasserbade auf 60—80° am Rückflußkühler digeriert wurden; alsdann wurde das Reaktionsprodukt mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt, gewaschen, getrocknet und im luftverdünnten Raume fraktioniert. So hat Verf. erstmalig 15 destillierbare Ester der Ricinolsäure und ihrer acylierten Derivate hergestellt und näher untersucht. Sie stellen sämtlich nahezu farblose bis schwach weingelbe, relativ bewegliche Flüssigkeiten dar, die leichter sind als Wasser, im stark luftverdünnten Raume ohne Zersetzung sich destillieren lassen, bei schlechtem Vakuum jedoch eine teilweise Zersetzung erfahren; sie sind sämtlich optisch aktive, rechtsdrehende, nicht polymerisierte Flüssigkeiten, wobei die acylierten Ester erheblich stärker drehen als die einfachen Ester, und die Ester der Propionylricinolsäure eine größere Drehung haben als die Ester der Acetylricinolsäure. Die Aktivität des asymmetrischen Kohlenstoffatoms der Ricinolsäure bleibt erhalten trotz wiederholter Destillation und der Anwendung der Temperaturen bis über 300°. Die spezifische Drehung der Ester nimmt ab mit zunehmender Beobachtungstemperatur. Weitere physikalische Werte werden mitgeteilt. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 781.) β

Über sogen. „Dinitroweinsäureester".

Von P. Walden.

Verf. führt aus, daß die Angaben über die Konstitution der Nitrierungsprodukte der Weinsäureester dahin abzuändern sind, daß sämtliche als Dinitroprodukte angesprochenen Körper Mononitroderivate sind, und zwar Mononitroweinsäure-Dimethylester, -Diäthylester, -Dipropylester und Diisobutylester; demzufolge sind auch die früher angegebenen Daten für die molekulare Refraktion und Rotation auf das Molekulargewicht der Mononitroester umzurechnen. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 778.) β

Oxydation von Aldehydammoniak.

Von Eug. Bamberger und Rich. Seligman.

Aldehydammoniak läßt sich mittels Sulfomonopersäure überaus leicht zu Acethydroxamsäure oxydieren im Sinne der Gleichung:

$$CH_3.CH:NH + 2O = CH_3.C(OH):NOH.$$

(D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 817.) β

Oxydation aliphatischer Amine vom Typus $>CH.NH_2$.

Von Eug. Bamberger und Rich. Seligman.

In der vorliegenden Arbeit wird die Oxydation sekundär aminierter Basen besprochen; als deren Vertreter wurden die folgenden gewählt: Isopropylamin $(CH_3)_2CH.NH_2$, Aminopentan $(C_2H_5)_2CH.NH_2$, Phenyläthylamin $(C_6H_5)(C_2H_5)CH.NH_2$, Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH_2$, *αz.* Tetrahydro-β-naphthylamin $(C_{10}H_{11})CH.NH_2$. Alle diese Basen verhielten sich gegen Sulfomonopersäure derart, daß sie sich nach der Gleichung: $(R)(R')CH.NH_2 + 2O = H_2O + (R)(R')C:NOH$ zu Ketoximen, einzelne noch darüber hinaus zu Nitronsäuren und Nitrokörpern, oxydierten, indem sich den beiden ersten Reaktionsphasen die weitere: $(R)(R')C:NOH \longrightarrow (R)(R')C:NOOH \longrightarrow (R)(R')CH.NO_2$ anschloß. Als Beispiel sei der Oxydationsverlauf beim Phenyläthylamin herausgegriffen; er läßt sich durch folgende Formelreihe darstellen:

$$(C_6H_5)(CH_3)CH.NH_2 \longrightarrow [(C_6H_5)(CH_3)CH.NH.OH] \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)C:NOH$$
$$\longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)C:NOOH \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)CH.NO_2,$$

$$(C_6H_5)(CH_3)C:NOH \longrightarrow C_6H_5.OH + CH_3.COOH \longleftarrow (C_6H_5)(CH_3)CO \longrightarrow C_6H_5.COOH + H.COOH + CO_2.$$

In diesem (übrigens nicht vollständigen) Diagramme ist das Vorkommen von Phenol und Essigsäure auffallend; sie sind offenbar Spaltungsprodukte des reichlich aufgefundenen Acetophenons. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 701.) β

Oxydation aliphatischer Basen vom Typus $\vdots C.NH_2$.

Von Eug. Bamberger und Rich. Seligman.

Anilin und seine Homologen lassen sich bekanntlich durch Oxydationsmittel bestimmter Art nacheinander in die entsprechenden Hydroxylamino-, Nitroso- und Nitroverbindungen[10]) verwandeln:

$$Ar.NH_2 \longrightarrow Ar.NH.NO \longrightarrow Ar.NO \longrightarrow Ar.NO_2.$$

Diese Art des Oxydationsverlaufes — unabhängig vom aromatischen Charakter des Amins — ist nur durch die tertiäre Natur des aminierten Kohlenstoffatoms bedingt und daher auch aliphatischen Basen vom Typus $\vdots C.NH_2$ eigentümlich. Die Verf. erbringen den Beweis hierfür in der vorliegenden Mitteilung, in der sie die Oxydation des tertiären Butylamins $(CH_3)_3C.NH_2$, des tertiären Amylamins $(CH_3)_2(C_2H_5)C.NH_2$ und des Diacetonamins $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO.CH_3$, die nach obigem Schema verläuft, näher beschreiben. Die Oxydation des Triphenylmethylamins $(C_6H_5)_3C.NH_2$ mittels Sulfomonopersäure gelang auf keine Weise. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 685.) β

Über den Stickstofftricarbonsäureester und einige mit Natriumurethan ausgeführte Synthesen.

Von Otto Diels.

Kraft hat bekanntlich das Natriumurethan mittels Chlorkohlensäureäthylesters in Iminodicarbonsäureester umgewandelt. Wie Verf. nun gefunden hat, erhält man bei Anwendung gleicher Molekeln der reagierenden Stoffe nicht nur Iminodicarbonester, sondern stets unverändertes Urethan und erhebliche Mengen von Stickstofftricarbonsäureester, $N(COOC_2H_5)_3$, und die Ausbeute an letzterem Produkt steigt auf etwa

[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 82.

[10]) D. chem. Ges. Ber. *1898.* **32**, 1522; Chem.-Ztg. Repert. *1898.* **22**, 195.

75 Proz. der theoretischen, wenn man 1 Mol. Urethan mit je 2 Mol. Natrium und Chlorkohlensäureester reagieren läßt. Der Stickstofftricarbonester ist ein sehr beständiges Öl, welches sich bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz, wohl aber im Vakuum unzersetzt destillieren läßt. Die Verseifung zur freien Säure ließ sich bislang noch nicht durchführen, ebenso führt auch die Einwirkung von Ammoniak nicht zu dem Amid der Stickstofftricarbonsäure, sondern es entstehen Urethan und Allophansäureester. — Die glatte Überführung von Urethan in den Stickstofftricarbonester ließ es möglich erscheinen, auch den Chloressigester zu einer ähnlichen Kondensation benutzen zu können. Es fand auch ziemlich glatte Kondensation mit Natriumurethan statt, das Reaktionsprodukt war Chloracetylurethan, $CH_2Cl.CO.NH.COOC_2H_5$. Bei der Kondensation gleicher Molekeln von Oxalester mit Natriumurethan wurde Oxalyldiaminoameisensäureester, $C_2H_5OOC.NH.CO.CO.NH.COOC_2H_5$, erhalten und bei der Kondensation von Natriumurethan mit Phenylessigester, die besonders glatt verläuft, das noch nicht bekannte Phenacetylurethan, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.COOC_2H_5$. Beim Erhitzen spaltet sich dieser Körper in Diphenyldiacetimid und Cyanursäure. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 736.) β

Über die Nitrate des Mannits und Dulcits.

Von J. H. Wigner.

Verf. hat gefunden, daß unter den gewöhnlich bei der Nitrierung des Mannites innegehaltenen Bedingungen stets ein gewisser Betrag des Pentanitrates entsteht, welcher genügt, um den Schmelzpunkt des Produktes sehr erheblich herabzudrücken. Als Darstellungsmethode des Pentanitrates ist die direkte Nitrierung jedoch nicht brauchbar. Zwar kann man durch Vermindern der Salpetersäuremenge im Nitriergemisch den relativen Gehalt des Produktes an Pentanitrat stark erhöhen, doch bildet sich in vorwiegender Menge unter allen Umständen das Hexanitrat Veränderungen der Stärke des Nitriergemisches sind überdies von großem Einflusse auf die Gesamtausbeute; bei Verwendung eines zu schwachen Gemisches kann ein erheblicher Teil des Mannites überhaupt der Nitrierung entgehen. Eine erhebliche Verbesserung der Arbeitsmethode von Tichanowitsch (Einwirkung von trockenem Ammoniak auf das in Äther suspendierte Hexanitrat) wurde in dem Ersatze des Ammoniaks durch Pyridin gefunden. Mit Hilfe der letzteren Base lassen sich nahezu quantitative Ausbeuten an Mannitpentanitrat erzielen. Dulcitpentanitrat ließ sich auf demselben Wege gewinnen. (D.chem.Ges.Ber.*1903.***36**,794.) β

Über den Mechanismus der P. Friedländerschen Reaktion der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Diazotaten.

Von A. Eibner.

Die Friedländersche Reaktion der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Alkalidiazotat durch Reduktion mit Zinnoxydulnatron verläuft in der Weise, daß als Zwischenprodukt Phenylhydrazin entsteht. Durch die Versuche des Verf. ist nachgewiesen, daß normale Diazotate nicht nur durch Natriumamalgam, sondern auch durch Zinnoxydulnatron zu Phenylhydrazin reduziert werden, und ferner, daß Phenylhydrazin mit normalem Diazotate unter Bildung von Benzol, Azobenzol und Aminoazobenzol reagiert. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 813.) β

Über Acetophenon und andere Ketone im Steinkohlenteer.

Von R. Weißgerber.

In dem Steinkohlenteer ist bekanntlich schon Aceton und auch Methyläthylketon nachgewiesen worden. Verf. hat nun eine höher siedende Teerfraktion, das sogen. Handelsschwerbenzol, ein etwa zwischen 160 und 190° siedendes, von Phenolen und Basen nahezu freies Teeröl einer eingehenden Untersuchung auf den Gehalt an Ketonen unterworfen. Er verfuhr in der Weise, daß er das Rohbenzol mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (technischer Schwefelsäure von 60° Bé.) ausschüttelte und aus der abgezogenen Säure nach dem Verdünnen mit Wasser durch einen Dampfstrom die in ihr gelösten Ketone ausblies. Es gelang so, in obiger Fraktion die Anwesenheit von Ketonen mit steigendem Siedepunkte als anscheinend stets auftretende Teerölbegleiter nachzuweisen, sowie auch aus diesen Acetophenon in Form seines wohlcharakterisierten *p*-Bromphenylhydrazons zu isolieren. — Neben den Ketonen werden übrigens durch mäßig verdünnte Schwefelsäure — außer mechanisch gelösten oder suspendierten aromatischen Kohlenwasserstoffen — noch Substanzen extrahiert, welche zweifellos nicht den letzteren angehören, deren Natur aber noch der Aufklärung bedarf. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 754.) β

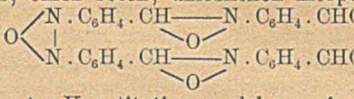
Notiz über die Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrobenzaldehyde.

Von Richard Seligman.

Verf. hat gefunden, daß alle drei Nitrobenzaldehyde sich in kleiner Menge beim Verreiben mit verdünnten Ätzkalilösungen lösen. Die naheliegende Vermutung, daß es sich um einen Zerfall im Sinne der Cannizzaroschen Reaktion handelt, hat sich nicht bestätigt, da bei hinreichend schnellem Arbeiten die Aldehyde aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren unverändert und quantitativ wieder ausgefällt werden. Bei längerer Berührung mit Ätzkali-Lösungen tritt selbstredend die Cannizzarosche Reaktion ein. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 818.) β

Über die Darstellung der Nitrosobenzaldehyde.

Von Friedrich J. Alway.

Fügt man Zinkstaub zu einer Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig, so erhält man drei Körper, den *N*-*p*-Formylphenyläther des *p*-Nitrobenzaldoxims, einen roten, unlöslichen Körper, anscheinend von folgender Formel:  , und einen gelben Körper von unbekannter Konstitution, welcher, wie es scheint, ein Kondensationsprodukt von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist. Dieselben drei Körper erhält man bei der elektrolytischen Reduktion von *p*-Nitrobenzaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure. Alle drei Körper lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure *p*-Nitrosobenzaldehyd; die bezüglichen Mengen hängen von den Versuchsbedingungen ab. Verf. ist mit weiteren Versuchen beschäftigt. — Der *m*-Nitrobenzaldehyd verhält sich, wie bei seiner allgemeinen Ähnlichkeit mit der para-Verbindung zu erwarten war, analog. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 793.) β

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf *p*-Amidophenol. (Vorläufige Mitteilung.)

Von P. Schönherr.

Diese Einwirkung lieferte ein faßbares Reaktionsprodukt, wenn in folgender Weise gearbeitet wurde: Je 3—4 g getrocknetes *p*-Amidophenol wurden mit 75—90 g einer gesättigten Lösung von Kohlenoxychlorid in Xylol 8—10 Std. lang im Bombenrohr auf 210—220° erhitzt. Darauf wird der Rohrinhalt in einem Rundkolben am Rückflußkühler erst gelinde, dann zum lebhaften Sieden erhitzt. Nunmehr wird die filtrierte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, bis das Thermometer 165° anzeigt; die weitere Destillation, sowie die Reinigung der erhaltenen Fraktionen geschieht im Vakuum. Es wurde schließlich ein Produkt erhalten, welches von 133—135° unter 17 mm Druck überdestilliert. Es ist als ein „chlorkohlensaures *p*-Phenylisocyanat" anzusprechen und ist im Sinne folgender Gleichung entstanden:

$$p\text{-}OH.C_6H_4.NH_2 + 2\,COCl_2 = NCO.C_6H_4.O.COCl + 3\,HCl.$$

Der Körper bildet eine weiße, wachsartige Masse, welche bei 36—37° schmilzt. Er löst sich leicht in Äther und Benzol auf. Sein Geruch ähnelt demjenigen des Chlorkohlensäureesters, erinnert aber auch an den des Phenylisocyanates, er greift in gleicher Weise wie das letztere die Augenschleimhäute an. (Journ. prakt. Chem. *1903.* **67**, 339.) δ

Über symmetrische Dinitrobenzolsulfonsäure.

Von C. Loring Jackson und R. B. Earle.

Die Verf. hatten in der Literatur keine Beschreibung der symmetrischen Dinitrobenzolsulfonsäure finden können. Limpricht[11]) hat zwar eine Säure durch die Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf *m*-Nitrobenzolsulfonsäure dargestellt, welcher diese Konstitution natürlicherweise beigelegt wurde, aber Sachse[12]), welcher sie vollständiger untersuchte, bestimmte ihre Struktur zu $(NO_2)_2$ 1,2, SO_3H 3. Die Verf. stellten daher die symmetrische Dinitrobenzolsulfonsäure aus dem aus symmetrischem Trinitrobenzol gewonnenen Dinitroanilin durch Zersetzung des Diazoäthylxanthogenates und Oxydation des Produktes her. Die Säure erwies sich als identisch mit der Säure von Limpricht und Sachse. Als Hauptergebnis der Untersuchung ist jedoch anzuführen, daß die Dinitrobenzolsulfonsäure von Limpricht und Sachse das von Lenz erhaltene symmetrische Isomere: $(NO_2)_2$ 1,3, SO_3H 5 ist, und daß deshalb die vicinale Säure $(NO_2)_2$ 1,2, SO_3H 3 noch zu entdecken ist. (Amer. Chem. Journ. *1903.* **29**, 216.) γ

Derivate des Isosafrols und Isoapiols.

Von F. J. Pond und C. R. Siegfried.

In einer früheren Mitteilung[13]) waren gewisse Verbindungen beschrieben worden, die durch Einwirkung von heißem Methyl- und Äthylalkohol auf die Bromderivate des Anethols, Isosafrols, Äthylisoeugenols und Isoapiols entstehen; es wurde dabei festgestellt, daß diese Verbindungen gebildet werden durch den Ersatz des Bromatoms in der Seitenkette, welches in der α-Stellung zum Benzolring steht, durch die Methoxyl- und Äthoxylgruppe. So geht z. B. eine Verbindung mit der Formel: $C_6H_2Br\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$, $CH(OCH_3).CHBr.CH_3$ beim Kochen des Monobromisosafroldibromids: $C_6H_2Br\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$, $CHBr.CHBr.CH_3$ mit Methylalkohol hervor. Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der von den Verf. ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Alkoholen und wässerigem Aceton auf die Bromide des Isosafrols und Isoapiols. Aus Monobromisosafroldibromid haben die Verf. einen neuen Alkohol: $C_6H_2Br\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$, $CH(OH).CHBr.CH_3$ dargestellt, sowie seinen Methyl- und Äthyläther nebst seinem Acetyl- und Benzoylderivat. Dieselbe Reihe von

[11]) D. chem. Ges. Ber. *1876.* **9**, 554.
[12]) Lieb. Ann. Chem. *1877.* **188**, 143.
[13]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 123; Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 327.

Verbindungen wird auch aus Monobromisoapioldibromid erhalten; der neue Alkohol hat die Formel: $C_6Br\left\{\begin{array}{l} O>CH_2 \\ O \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CH(OH).CHBr.CH_3 \end{array}\right.$. Aus diesem Alkohol ist auch ein neues Keton erhalten worden. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 262.) γ

Kondensation von Dinitrilen mit Phenolen. (Vorläufige Mitteil.)

Von E. von Meyer.

Läßt man Salzsäuregas auf die Lösung gleicher Molekeln Benzoacetodinitril und Resorcin einwirken, so bildet sich unter Abscheidung von Chlorammonium das bekannte 3-Oxyflavon[14]). Zur Erklärung seiner Entstehung kann man annehmen, daß zuerst sich unter Austritt von Ammoniak das Nitril einer Säure bildet, die unter Mitwirkung des in der Lösung enthaltenen Wassers vorübergehend entsteht, um unter Abgabe von Wasser in 3-Oxyflavon überzugehen:

$$(HO)C_6H_4(OH) + \begin{array}{l} C\begin{array}{l}-NH_2\\-C_6H_5\end{array} \\ \quad\ \ CH.CN \end{array} = H_3N + (HO)C_6H_4.O.\begin{array}{l} C.C_6H_5 \\ CH.CN \end{array};$$

Benzoacetodinitril (in tautomerer Form) — Hypothetisches Nitril

$$(OH)C_6H_4.O.\begin{array}{l} C.C_6H_5 \\ \| \\ HO.C.CH \\ \| \\ O \end{array} \quad -H_2O = \quad \begin{array}{l} (OH).C_6H_4.O.\begin{array}{l} C.C_6H_5 \\ \| \\ C.CH \\ \| \\ O \end{array} \end{array}.$$

Hypothetische Säure — 3-Oxyflavon.

Stickstoffhaltige, stark fluoreszierende Verbindungen bilden sich, wenn Dinitrile und Resorcin in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden. Eingehende Versuche über diese Zwischenprodukte, sowie über die mit anderen Phenolen zu erwartenden Körper sind im Gange. (Journ. prakt. Chem. *1903.* **67**, 342.) δ

Über die Konstitution des Anthranils.

(III. Mitteilung über Anthranil[15]).

Von Eug. Bamberger.

Zu den beiden von Friedländer aufgestellten Anthranilformeln I. $C_6H_4<\begin{array}{l}NH\\CO\end{array}>$, II. $C_6H_4<\begin{array}{l}N\\CH\end{array}>O$ haben in neuerer Zeit zahlreiche Forscher Stellung genommen. Verf. bespricht nun in vorliegender Arbeit eingehend die Einwände, welche gegen die Formel $C_6H_4<\begin{array}{l}N\\CH\end{array}>O$ erhoben worden sind, sowie die Tatsachen, welche zu Gunsten dieser Formel sprechen; er kommt zu dem Schlusse, daß die Anthranilformel $C_6H_4<\begin{array}{l}N\\CH\end{array}>O$ die einzige ist, welche sämtlichen, bisher festgestellten Tatsachen der Anthranilchemie Rechnung trägt. Da die „Acylanthranile" einen dieser Formel nicht entsprechenden Strukturtypus $C_6H_4<\begin{array}{l}N.Ac\\CO\end{array}$ aufweisen, so empfiehlt es sich, sie künftighin als „Benzoyl- bezw. Acetyl-Isoanthranil" zu bezeichnen. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 819.) β

Über das Chinazolin.

Von S. Gabriel.

Während Abkömmlinge des Chinazolins (Phenmiazins) $C_6H_4<\begin{array}{l}CH:N\\N=CH\end{array}$ bereits in großer Zahl dargestellt und eingehend untersucht worden sind, war die Grundsubstanz selbst noch unbekannt. Verf. hat diese nun darstellen können durch Oxydation des Dihydrochinazolins $C_6H_4<\begin{array}{l}CH_2.NH\\N=CH\end{array}$ (erhalten durch Reduktion des *o*-Formamidobenzylamins mit Zink und Salzsäure) mit alkalischem Ferricyankalium. Das Chinazolin, $C_6H_4<\begin{array}{l}CH:N\\N=CH\end{array}$, wurde so erhalten als eine farblose Krystallmasse vom Schmp. 48—48,5°. Es löst sich sehr leicht in Wasser mit neutraler Reaktion und wird daraus durch Kali abgeschieden; es löst sich ferner leicht in den üblichen Solventien und krystallisiert aus wenig Petroläther beim Abkühlen in glasglänzenden, völlig farblosen Blättern, vom Aussehen des Naphthalins. Die Base schmeckt schwach bitter, brennt auf der Zunge und riecht im Gegensatze zu ihren Homologen nicht acetamidartig, sondern ist fast geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen verbreitet sie einen schwach an Chinolin oder mehr noch an Phthalazin erinnernden Geruch. Wiederholt mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, erleidet sie allmählich eine partielle Zersetzung, wobei Ammoniak, *o*-Amidobenzaldehyd und auch Ameisensäure entstehen. Verf. beschreibt verschiedene Derivate des Chinazolins näher. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 800.) β

Über Thioderivate des Camphors.

Von Henri Wuyts.

Camphor wird, ebenso wie Acetophenon und Benzophenon, von Schwefelammonium in Sulfid umgewandelt. Die Reaktion findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam statt. Bei Verwendung von festem Schwefelammonium, das man aus alkoholischer Lösung durch aufeinanderfolgende Sättigung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff erhält, und beim Erhitzen dieses Körpers mit Camphor und etwas Alkohol bis auf 150°, gelangt man nach 20 Std. zu einer fast quantitativen Umwandlung. Die gebildete Substanz ist ein Gemisch von Di- und Trisulfid, welche zu trennen in keiner Weise gelang. Wie die Sulfide aus Acetophenon und aus Benzophenon zersetzt sich das Sulfid des Camphors beim Destillieren, und zwar in Thiocamphor, Thioborneol und Schwefel. Thiocamphor ist rot gefärbt, was, im Einklange mit der Blaufärbung der aromatischen Thioketone, Gattermanns Annahme bestätigt, daß die Thiocarbonylgruppe eine chromophore sei. Die Konstitution des Thiocamphors ist durch seine leichte Überführung in Camphoroxim und Camphorphenylhydrazon bewiesen. Man erhält auch leicht Thioborneol bei einer direkten Reduktion des Sulfides in ätherischer Lösung vermittels Zinkpulvers und Salzsäure. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff vermutlich auf Kosten des Trisulfides. Das Disulfid scheint weit beständiger zu sein als das Trisulfid: sowohl bei der Destillation, als auch bei der Reduktion bildet es fast ausschließlich den unveränderten Teil. Die verschiedenen Thioderivate sind optisch aktiv: das Sulfid und das Thioborneol sind rechtsdrehend, während Thiocamphor linksdrehend ist. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 863.) β

Die Eiweißreaktion der Säuren.

Von F. Mylius.

Aus den Feststellungen des Verf. seien hier nur folgende mitgeteilt: Eiweiß wird aus wässeriger Lösung nicht gefällt von: Orthophosphorsäure, Orthotellursäure, Borsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Benzoesäure; es wird in großer Verdünnung gefällt von folgenden Säuren, welche als Reagentien auf Eiweiß betrachtet werden: Wasserstoffplatinchlorid, Wasserstoffquecksilberjodid, Wasserstoffwismutjodid, Ferrocyanwasserstoffsäure, Metaphosphorsäure, Molybdänsäure, Phosphormolybdänsäure, Wolframsäure, Phosphorwolframsäure, Allotellursäure, Gerbsäure. Die erste Klasse von Säuren hat in Lösung einfache, die zweite Klasse ausnahmslos eine komplexe Molekularzusammensetzung. Es ist dadurch wahrscheinlich gemacht, daß eine komplexe Zusammensetzung der Stoffe für die Fällung von Eiweiß Bedingung ist. Für die Phosphorsäure und die Tellursäure glaubt Verf. dies als erwiesen betrachten zu dürfen. Die meisten anderen Säuren fällen das Eiweiß nicht in verdünnter, wohl aber in konzentrierter Lösung, stehen also zwischen den beiden bezeichneten Klassen. Die Aufsuchung der Grenze für die sofortige Fällung bei 18° ergibt etwa folgende Konzentrationen: Salpetersäure 2, Chlorsäure 3, Bromsäure 20, Jodsäure 20, Chlorwasserstoff 8, Bromwasserstoff 3, Jodwasserstoff 3, Fluorwasserstoff 20, Schwefelsäure 20, Selensäure 27, Chromsäure 0,5 Proz. Metaphosphorsäure, Molybdänsäure, Allotellursäure usw. veranlassen die Fällung, wenn die Lösungen noch weniger als 0,1 Proz. enthalten. Die Reaktion zwischen Säure und Eiweiß erfordert einen meßbaren Zeitaufwand zur Vollendung, und ihre Geschwindigkeit wächst beträchtlich mit steigender Temperatur. — In dem durch die Eiweißreaktion begrenzten Konzentrationsgebiete der Säuren deutet das Leitvermögen wie andere physikalische Merkmale auf die Existenz gepaarter Molekeln hin. (Unter einer „gepaarten Molekel" versteht Verf. eine polymolekulare Form ohne Rücksicht auf die Zahl der Teilmolekeln oder deren Wassergehalt.) — Während Schwefelsäure in mäßiger Verdünnung Eiweiß fällt, läßt sich dieses mit konzentrierter Säure vermischen, ohne daß ein Niederschlag erfolgt; dieser tritt aber nach Maßgabe der Konzentration sogleich auf, wenn die Mischung unter Kühlung mit Wasser verdünnt wird. Temperaturerhöhung bewirkt das Auflösen, Abkühlung das Fällen des Niederschlages. Die Beobachtung spricht dafür, daß der Eiweißniederschlag eine bestimmte Menge chemisch gebundenen Wassers enthält, und es liegt nahe, anzunehmen, daß neben einer wasserreichen eine wasserfreie oder wasserarme Form der gepaarten Säure existiert. Ameisensäure und Essigsäure fällen für sich das Eiweiß nicht; ihr Zusatz befördert aber in auffälliger Weise die Fällung durch stärkere Säuren, vielleicht durch Bildung komplexer Molekularverbindungen. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 775.) β

Neuere Versuche mit Camphocarbonsäure. [V. Mitteilung: Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Bromcamphor. Farbreaktionen der Camphocarbonsäure und ihrer Ester mit Eisenchlorid.] Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 668.)

Über die Darstellung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons und dessen Derivate Von Karl Mayer. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 717.)

Studien und Synthesen in der Reihe des Naphthacenchinons. [II. Mitteilung.] Von Chr. Deichler und Ch. Weizmann. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 719.)

Über die Konstitution des Nencki-Sieberschen „Resaceteïns" $C_{16}H_{12}O_4$. Von Carl Bülow. Hierüber ist bereits im wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung"[16]) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 730.)

Über die Kondensaton von Methylanilin mit Acetaldehydcyanhydrin. Von Franz Sachs und W. Kraft. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 757.)

[14]) D. chem. Ges. Ber. *1898.* **31**, 703.
[15]) D. chem. Ges. Ber. *1901.* **34**, 3874, 4015; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 11.
[16]) Chem.-Ztg. *1903.* **27**, 282.

Über Oxyde in der Terpenreihe. Von F. W. Semmler. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 764.)

Über das Propenylbenzol und Propenyl-*p*-xylol. Von Franz Kunckell und Wilhelm Dettmar. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 771.)

Über das 1^1-Butenylbenzol. Von Franz Kunckell und Karl Siecke. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 774.)

Oxydation des *o*-Aminobenzaldehydes zu Anthranil. Von Eugen Bamberger und Ed. Demuth. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 829.)

o-Hydroxylamino-, *o*-Nitroso- und *o*-Azoxybenzylalkohol. [V. Mitteilung über Anthranil.] Von Eugen Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 836.)

Über den Abbau des Brasilins. Von W. H. Perkin jun. Polemik gegen v. Kostanecki. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 840.)

Über Kondensationsprodukte der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephthalsäure. Von Johannes Thiele und Oscar Giese. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 842.)

Synthese α,α'-substituierter Pyridine. Zur Konstitution des Pyridins. Von M. Scholtz und A. Wiedemann. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung"[17]) kurz Mitteilung erfolgt. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 845.)

Studien über die Phenoläther. [I. Mitteilung.] Von H. Thoms. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 854.)

Ein Beitrag zu den Substitutionsgesetzen bei aromatischen Verbindungen. Von H. Kauffmann. (Journ. prakt. Chem. *1903.* **67**, 334.)

Die Hydrolyse von organischen Peroxyden und Persäuren. Von A. M. Clover und G. F. Richmond. (Amer. Chem. Journ. *1903.* **29**, 179.)

Über gewisse Derivate der Pikrinsäure. Von C. Loring Jackson und R. B. Earle. (Amer. Chem. Journ. *1903.* **29**, 212.)

4. Analytische Chemie.

Das klinische Phosphometer.

Von Richard Pellech.

Eine Anzahl Untersuchungen mit dem von Jolles konstruierten Apparate ergab die Richtigkeit der beigegebenen Skala und genügende Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen. (Wiener med. Wochenschr. *1903.* **53**, 702.) *sp*

Stickstoffbestimmung in Nitraten und Salpetersäureestern.

Von A. Wohl und O. Poppenberg.

Das Verfahren der Verf. beruht, wie die Lungesche Methode, auf dem von Crum aufgefundenen Prinzipe der Stickoxydentwickelung aus Nitraten durch Einwirkung von Quecksilber und Schwefelsäure, ersetzt aber die Volumbestimmung im Nitrometer durch die Druckmessung am Manometer, wie sie kürzlich Wohl[18]) für gasanalytische Zwecke beschrieben hat. Die Lösung und Zersetzung der Substanz und die Bestimmung des entwickelten Stickoxydes erfolgt in einem einfachen Gaskolben mit eingeschliffenem Hahn, wie solche für mehrere gleichzeitig auszuführende Analysen in großer Zahl verwendet werden können. Bei dem intensiven Schütteln, wie es im Gaskolben möglich ist, gehen leicht lösliche Substanzen sehr schnell in Lösung, so daß in etwa 20 Min. eine zuverlässige Bestimmung auszuführen ist. Die Berechnung der Ergebnisse läßt sich mittels zweier kleiner Tabellen so bequem ausführen, daß für die Anwendung von Kompensationsmethoden zum Ausgleiche der Schwankungen von Druck und Temperatur in diesem Falle kein Bedürfnis vorliegt. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 676.) *β*

Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Selens.

Von A. Gutbier und E. Rohn.

Wässerige Lösungen von Selensäure werden im Gegensatze zu solchen der Tellursäure durch unterphosphorige Säure nur schwierig und unvollständig angegriffen. Selen läßt sich aber auch, wie es Gutbier für das Tellur angegeben hat[19]), durch Lösungen von unterphosphoriger Säure gewichtsanalytisch bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung haben die Verf. folgenden Gang ausgearbeitet: Genau abgewogene Mengen von Selendioxyd wurden in einem geräumigen Becherglase oder in einem größeren Erlenmeyerkolben, welcher mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt war, in warmem Wasser gelöst, worauf die Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer reinen wässerigen Kalilauge zur deutlich alkalischen Reaktion gebracht wurde. Zu dieser so vorbereiteten Lösung läßt man nun durch ein kleines Trichterchen, welches durch die Bohrung des Uhrglases gesteckt ist, einen Überschuß von unterphosphoriger Säure hinzufließen und kocht hierauf das Reaktionsgemisch auf. Das Verhältnis zwischen der Kalilauge und der unterphosphorigen Säure ist stets so zu wählen, daß die zur Reaktion notwendige Menge der reduzierenden Säure ständig neutralisiert ist. Während des Siedens der Flüssigkeit tritt die Reaktion ein, und zwar zuerst ziemlich langsam, später schneller, und nach länger andauerndem Kochen ist das abgeschiedene rote Selen in die schwarze Modifikation übergegangen, währenddessen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nach und nach vollständig klar wird. Man filtriert hierauf in der bei derartigen Bestimmungen üblichen Weise durch einen vorher bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauerschen Platintiegel, wäscht mit lauwarmem Wasser gründlich aus, trocknet dann den Niederschlag mitsamt dem Tiegel abermals bei 105° bis zur Gewichtskonstanz und prüft das Filtrat auf quantitative Abscheidung. Ein hierbei eventuell noch auftretender Niederschlag wird für sich in der gleichen Weise behandelt und zur Wägung gebracht. Liegt die zu analysierende Selenverbindung in Gestalt der Selensäure oder deren Derivate vor, so müssen diese durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure bis zum vollständigen Verschwinden des Chlorgeruches erst zu Verbindungen des 4-wertigen Selens reduziert werden, ehe sie in der oben beschriebenen Art und Weise mit unterphosphoriger Säure in alkalischer Lösung behandelt werden können. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **34**, 448.) *δ*

Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot.

Von Karl Daniel und Hans Leberle.

Die von Rivot zunächst zur Bestimmung des Eisens neben Aluminium empfohlene Methode beruht auf der Ermittelung des Gewichtsverlustes, den das gewogene Oxydgemisch bei der Reduktion im Wasserstoffstrome erleidet, und Berechnung des Eisens aus dem so gefundenen Sauerstoff des vorhandenen Eisenoxyds. Rivot betont die Schärfe der mittels seines Verfahrens zu erzielenden Trennung und überträgt dasselbe auch auf Gemenge von Fe_2O_3 mit ZrO_2, BeO und Cr_2O_3, ferner von SnO_2 und SiO_2. Einer Reihe von Beobachtungen zufolge, die der eine der Verf. bei der Reduktion von $Al_2O_3.Fe_2O_3$-Gemischen machte, scheint die bereits von Rivot angedeutete Abhängigkeit der Genauigkeit seiner Methode von dem gegenseitigen Mengenverhältnis der Oxyde in manchen Fällen die Ursache so beträchtlicher Fehlbeträge im Eisenresultate zu sein, daß eine sorgfältige Kontrolle dieser Bedingungen geboten schien. An einer Zirkon-Eisentrennung haben nun die Verf. eine systematische Untersuchung über das Verhalten von $Fe_2O_3 . ZrO_2$-Gemischen bei der Reduktion im Wasserstoffstrome durchgeführt. Aus den mitgeteilten Resultaten ist ersichtlich, daß die Größe der Fehlbeträge mit abnehmendem Zirkongehalte der Gemische einem Minimum zustrebt, daß aber der erzielte Genauigkeitsgrad selbst bei dem günstigsten Grenzfalle von 50 Äq. Fe : 1 Äq. Zr nur bescheidenen Anforderungen zu genügen vermag. Noch ungünstiger stellt sich das Ergebnis, wenn man den Einfluß dieser Ungenauigkeiten auf die errechneten Zirkongewichte in Betracht zieht. Die Fehler, in diesem Falle mit entgegengesetztem Vorzeichen, bewegen sich zwischen 4,76 Proz. (Verhältnis 1 Fe : 1 Zr) und 18,33 Proz. (Verhältnis 50 Fe : 1 Zr) der angewandten Zirkonmenge. — Die Verf. gehen danach auf eine Arbeit von Gutbier und Hüller[20]) ein, die das gleiche Problem von demselben Gesichtspunkte aus behandeln, aber ein anderes Resultat als die Verf. erhalten haben. Es liegt nahe, die ausgezeichneten Gutbier-Hüllerschen Resultate auf Kompensation von Ungenauigkeiten mit entgegengesetztem Vorzeichen zurückzuführen. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **34**, 393.) *δ*

Qualitative und quantitative Analyse der Verbindungen des Kobaltes.

Von H. Copaux.

Metallisches Kobalt und seine Verbindungen sind, wie man sie im Handel findet, niemals rein. Sie enthalten oft Schwefel, Phosphor, Kupfer, Aluminium, Calcium und stets Eisen und Nickel. Um Spuren von Schwermetallen im Kobalt nachzuweisen, genügt Schwefelwasserstoff in schwach saurer Flüssigkeit. Zink und Mangan lassen sich dadurch nachweisen, daß man zu der schwach salzsauren Lösung frisch gelöstes Kaliumcyanid zugibt, durch Natronlauge alkalisch macht und danach Natriumsulfidlösung hinzutropft. Zum Nachweise von Eisen setzt man der verdünnten Lösung Ammoniumsulfocyanid zu und vergleicht die Farbe des Gemisches mit der der ursprünglichen Flüssigkeit. Nickel läßt sich mit Hülfe von Cyaniden oder mittels Kohlenoxydes nachweisen. Spuren von Nickel in Kobalt erkennt man am besten nach Piñerua durch mit Salzsäuregas gesättigten Äther. — Die quantitative Bestimmung des Kobaltes in Gegenwart von Nickel kann mit Nitroso-*β*-naphthol aus chlorwasserstoffsauren Lösungen geschehen, aus denen das Kobalt als Cobaltinitrosonaphthol quantitativ ausfällt. Die entsprechende Nickelverbindung bleibt gelöst. Verf. löst den geglühten Niederschlag, welcher Kobaltoxyd, Co_3O_4, darstellt in konzentrierter Salzsäure wieder auf, dampft zur Trockne ab und elektrolysiert das Chlorid in Gegenwart von Ammoniumoxalat. Genauer geschieht die Bestimmung des Kobaltes nach den näheren Angaben des Verf. durch Fällen mit Kaliumnitrit und darauf folgende Elektrolyse der schwefelsauren Lösung des erhaltenen Niederschlages. Die vollständige Analyse von Kobaltverbindungen würde sich also folgendermaßen gestalten: Eisen und Tonerde. Doppelte Fällung durch Baryumcarbonat in der Kälte in Gegenwart von Ammoniumchlorid. — Nickel und Kobalt. Fällung durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung aus den von Baryum befreiten Waschwässern. Die Sulfide werden in bromhaltiger Salzsäure wieder aufgelöst und das Kobalt durch Nitrit abgeschieden. In einer anderen Probe bestimmt man das Nickel nach dem Liebigschen Verfahren (Cyanid). — Mangan. Seine Bestimmung erfolgt als Sulfid in eisen-,

[17]) Chem.-Ztg. *1903.* **27**, 221.
[18]) D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 3493; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 324.
[19]) Ztschr. anorgan. Chem. *1902.* **32**, 295; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 325.
[20]) Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **32**, 92; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 251.

tonerde-, nickel- und kobaltfreier Flüssigkeit. Abgekürzt läßt sich die Analyse folgendermaßen ausführen: Man erhitzt die Chloride mehrere Stunden bei 125° und nimmt mit Ammoniumsulfat auf, filtriert das basische Eisensulfat ab, fällt die Waschwässer mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Flüssigkeit und führt die Analyse wie oben angegeben zu Ende. (Bull. Soc. Chim. *1903*. 3. Sér. **29**, 301.) *γ*

Bestimmungsmethode für Cyanidlösungen.

Von Albert Arents.

Das vorliegende Verfahren, die Gold- und Silberwerte in Cyanidlösungen zu bestimmen, beruht darauf, daß man in saurer Lösung Gold und Silber metallisch ausfällt. Goldhaltige Cyanidlösungen werden mit Schwefelsäure versetzt und mit fein verteiltem metallischen Kupfer gekocht; in kurzer Zeit hat sich alles Gold und Silber auf dem Kupfer niedergeschlagen. Man filtriert ab und verarbeitet Filter mit Inhalt nach der Tiegelprobe, die Bleikönige werden dann abgetrieben. Anstatt Zementkupfer oder Kupferpulver zum Ausfällen zu benutzen, kann man auch Kupfersulfatlösung nehmen, etwas ansäuern und dann Aluminiumblech hinzugeben. Diese Modifikation erfordert längeres Kochen, ergibt aber sonst dieselben Resultate. Je feiner verteilt das Kupfer ist, desto schneller und energischer ist die Ausfällung. Verf. nimmt 250 ccm Lösung, säuert mit einigen ccm Schwefelsäure an und setzt 1 g Zementkupfer zu; dann erhitzt man zum Sieden, kocht 10 Minuten, filtriert, bringt in das Filter $^1/_3$ des Flußmittels, ein zweites Drittel desselben auf den Boden des Tiegels und schmilzt die Masse ein. Der Fluß enthält etwa 30 g Glätte, Borax und Salpeter. Die weitere Behandlung ist die übliche. (Eng. and Mining Journ. *1903*. **75**, 446.) *u*

Gehaltsbestimmung von Cyanidlösungen.

Von Alfred Chiddey.

Im Anschluß an die kürzlich *(vorstehend)* vorgeschlagene Methode zur Edelmetallbestimmung in Cyanidlösungen veröffentlicht Verf. nachstehende Methode, welche noch schneller ausführbar sein soll. Man gibt in eine Porzellanschale 4 Probiertonnen Cyanidlösung, setzt 10 ccm 10-proz. Bleiacetatlösung, dann 4 g Zinkspäne zu, kocht 1 Minute und versetzt mit 20 ccm Salzsäure. Nach Beendigung der Reaktion kocht man wieder, wäscht das Schwammblei mit destilliertem Wasser aus, spült dasselbe auf ein Filter, welches dann zusammengeballt auf eine heiße Kupelle gesetzt wird. In die Öffnung der Muffel bringt man ein Stück trockenes Fichtenholz. Das Verfahren ist in 25 Min. auszuführen und gibt höhere Resultate als der Eindampfprozeß. Die vom Verf. untersuchten Lösungen hatten etwas Silber und zwar $^1/_{10}$ des Goldes. Verf. schlägt vor, bei verdünnten Lösungen, welche sehr reines Gold enthalten, vor dem Bleiacetatzusatz eine gemessene Menge Silbernitrat absichtlich zuzugeben. (Eng. and Mining Journ. *1903*. **75**, 473.) *u*

Eine neue Reaktion gewisser Alkohole und nahestehender Körper.

Von Gavard.

Wenn man zu Schwefelsäure von 66° Bé., welche 5—20 Proz. Kaliumnitrit enthält, vorsichtig, ohne die Flüssigkeiten zu mischen, eine kleine Menge Äther hinzugibt, so bemerkt man, wie sich nach Verlauf einer oder einiger Minuten eine intensive Blaufärbung einstellt, welche sich durch die ganze Flüssigkeit ausbreitet, durch Schütteln unter Entwickelung von Stickstoffdioxyd verschwindet, beim ruhigen Stehen wieder auftritt und bis zu 10 mal verschwinden und wiederkommen kann. Die günstigste Temperatur für die Erhaltung dieser Reaktion liegt zwischen 15 und 30°. Bei —20° zeigt sich weder eine Reaktion, noch eine Färbung, selbst nach 2 Std. nicht. Heiße Flüssigkeiten zeigen keine Färbung, aber es findet lebhaftes Aufbrausen statt. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur schon beim Zusammenbringen schüttelt. Die Reaktion artet nicht explosionsartig aus, obgleich sich die Temperatur stark erhöht. Ein Gemisch von 500 ccm des Reagens und 200 ccm Äther veranlaßte eine stürmische Entwickelung von Stickstoffdioxyd. Folgende Körper haben mit der Säure jene Färbung gezeigt: Trioxymethylen, Formol, Aceton, Äthylaldehyd, Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Propyl-, Isopropyl-, normaler Butyl- und Isobutylalkohol, Sorbit, Dulcit, Mannit, Erythrit; Benzylalkohol, Ameisensäure, Trichloressigsäure, Milchsäure, Äthyläther, Essigester, Amylacetat, Oxalsäureäthylester, Acetal; Lävulose, Glykose, Xylose, Arabinose, Raffinose, Saccharose. Die deutlichsten Reaktionen geben die bei 15° flüssigen Körper. Bei den anderen muß man etwas Substanz auf 1—2 ccm des Reagens legen und sogleich, ehe Verkohlung stattfindet, und ohne eine Vermischung zu verursachen, 1—2 ccm Wasser hinzugeben. Die Reaktion ist noch möglich mit einer wässerigen Lösung, welche 4 Proz. Äthylalkohol oder 4 Proz. Formol enthält. (Journ. Pharm. Chim. *1903*. 6. Sér. **17**, 374.) *γ*

Über eine Fehlerquelle bei dem Nachweise von Jod in Harnen.

Von Marcel Guerbet.

Um das Jod aus organischen Verbindungen im Harne aufzufinden, muß man diesen abdampfen und den Rückstand mit Ätzkali glühen. Dann wird mit Wasser aufgenommen und in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrate durch Zusatz eines Oxydationsmittels das Jod frei gemacht, welches durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und danach mit Hyposulfit oder kolorimetrisch bestimmt wird. Wenn man so arbeitet, können kleine Mengen Jod der Bestimmung entgehen. Das Harnextrakt ist sehr reich an kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen, und während des Glühens mit Kali entsteht stets etwas Kaliumcyanid, welches sich durch die zugesetzte Schwefelsäure zersetzt und bei der folgenden Oxydation in schädlicher Weise mit dem Jod weiter reagiert, indem sich schließlich Cyanjodid bildet. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, genügt es, die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung einige Augenblicke zum Sieden zu erhitzen: die Cyanwasserstoffsäure entweicht, während die Jodwasserstoffsäure vollständig in der Flüssigkeit zurückbleibt, wenn sie genügend verdünnt ist. Sodann läßt sich das Jod in gewöhnlicher Weise in der Lösung bestimmen. (Journ. Pharm. Chem. *1903*. 6. Sér. **17**, 313.) *γ*

Zur Bestimmung der Jodzahl.

Von Moriz Kitt.

Verf. empfiehlt, für die Methoden von Wijs (Jodmonochlorid in Eisessig) und von Hanuš (Jodbromid in Eisessig) zur Bestimmung der Jodzahl, die hinsichtlich der Durchführbarkeit die gleichen Vorteile aufweisen, ausreichendes analytisches Material zu sammeln, um das umständliche v. Hüblsche Verfahren endlich mit Erfolg durch eine neuere einfachere Methode ersetzen zu können. (Chem.Rev. *1903*. **10**, 96.) *β*

Zur von Hüblschen Zahl.

Von L. Teychené.

von Hübl empfiehlt die Verwendung einer Quecksilberchloridlösung, welche die Absorption des Jods durch den Fettkörper begünstigt, und einer Kaliumjodidlösung, welche das Ausfallen des Jods verhindern und gleichzeitig, wie Verf. glaubt, die Spuren von Jod vom Halse und Stöpsel des Gefäßes beseitigen soll. Tatsächlich bemerkt man dort Spuren einer roten Substanz, die Verf. als Quecksilberjodid erkannt hat; dies bedeutet einen kleinen Verlust in Anbetracht der sehr geringen Löslichkeit des Jodids in Natriumhyposulfit. Verf. empfiehlt nebenbei eine Hyposulfitlösung, die 24,80 g in 1 l enthält, was der Formel $S_2O_3Na_2 + 5\,H_2O = 248$ entspricht. Wenn man bei der Ausführung der von Hüblschen Reaktion die Kaliumjodidlösung hinzugibt, entsteht der Quecksilberjodidniederschlag infolge verschiedener Verbindungen. Das Quecksilberjodid bildet seinerseits mit dem Quecksilberchlorid Chlorjodide, $HgJ_2 . 2\,HgCl_2$ bezw. $HgJ_2 . HgCl_2$, und Jodomercurate, $HgJ_2 . 2\,KJ$ bezw. $HgJ_2 . KJ$. Darin liegt die eine wahrscheinliche Fehlerquelle. Eine andere Fehlerquelle ist darin zu suchen, daß Jod aus dem Kaliumjodid frei gemacht wird. (Journ. Pharm. Chim. *1903*. 6. Sér., **17**, 371.) *γ*

Sulfomonopersäure als Mittel zur Strukturbestimmung bei Aminen.

Von Eug. Bamberger.

Aus den bisherigen Untersuchungen des Verf. hat sich ergeben, daß Aminbasen vom Typus $R.CH_2.NH_2$ durch Sulfomonopersäure bis zu Hydroxamsäuren oxydiert werden:

$$R.CH_2.NH_2 \rightarrow (R.CH_2.NH.OH) \rightarrow R.CH{:}NOH \rightarrow R.C(OH){:}NOH,$$

welche bekanntlich an ihrer Fähigkeit, in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid violettrot gefärbt zu werden, selbst in äußerst geringer Konzentration noch scharf erkennbar sind. Diese Farbreaktion kann man auch zum Nachweise von Aminbasen des oben bezeichneten Typus verwenden, wenn man diese zuvor durch Oxydation in Hydroxamsäuren verwandelt. 1—2 Tropfen der flüssigen (oder eine kleine Federmesserspitze der festen) Base werden $^1/_4$ Min. lang mit 1,5—2 ccm einer in bezug auf aktiven Sauerstoff etwa 0,9-proz. Sulfomonopersäurelösung über freier Flamme erhitzt, abgekühlt und ein Teil der Flüssigkeit mit einem Tropfen stark verdünnten Eisenchlorids versetzt; war die Aminogruppe der Base mit einem primären Kohlenstoffatom verbunden, so tritt fast immer eine violettrote, auf der Anwesenheit einer Hydroxamsäure beruhende Färbung auf; sollte diese sehr schwach sein oder ganz ausbleiben, so wiederhole man den Versuch nach 30 Sek. und nötigenfalls nochmals nach 45 Sek. langem Erhitzen. Die violettstichige Nuance der roten Farbe, welche in gewissen Fällen (z. B. beim Isoserin) erst auf Zusatz eines Tropfens stark verdünnter Salzsäure mit voller Deutlichkeit hervortritt, schließt eine Verwechselung mit etwa vorhandenen niederen Fettsäuren aus. Da bei den zahlreichen Versuchen des Verf. sich aber doch einige Ausnahmen herausstellten, so darf man aus ersteren wohl nur den Schluß ziehen, daß eine Aminbase, welche nach der Oxydation mit Sulfomonopersäure die Hydroxamsäurereaktion nicht gibt, höchstwahrscheinlich die Atomgruppe $CH_2.NH_2$ nicht enthält. (D.chem.Ges.Ber. *1903*. **36**, 710.) *β*

Eine empfindliche, einfache und rasch ausführbare Zuckerprobe mit oxalsaurem Phenylhydrazin.

Von E. Riegler.

Bei Anwendung des genannten Salzes an Stelle des Chlorhydrates kann bei der früher vom Verf. empfohlenen Probe das Natriumacetat ganz fortfallen. Man gibt zu 1 ccm der zu untersuchenden Lösung eine Messerspitze des Salzes und 10 ccm Wasser, kocht über kleiner Flamme unter Umschütteln, bis alles gelöst ist, und fügt dann 10 ccm 10-proz. Kalilauge hinzu. Nach dem Schütteln tritt bei Anwesenheit von Zucker spätestens innerhalb $^1/_2$ Minute eine schöne rotviolette Färbung ein. D. med. Wochenschr. *1903*. **29**, 266.) *sp*

Nachweis kleiner Mengen von Maltose in Gegenwart von Glykose.

Von L. Grimbert.

Verf. hat zunächst das Studium des Maltosazons wieder aufgenommen und seine Eigenschaften mit denen des Glykosazons verglichen, um so eine Trennung der beiden Zucker herbeizuführen. Diese Trennung eines Gemisches aus Glykose und Maltose läßt sich infolge dieser Untersuchung, wie nachstehend beschrieben ist, bewirken: Die Lösung, welche die beiden Zucker enthält, wird auf je 20 ccm mit 1 ccm Phenylhydrazin und 1 ccm Eisessig versetzt. Man läßt die Lösung 1 Std. auf dem siedenden Wasserbade stehen und danach vollkommen abkühlen. Das gebildete Osazon sammelt man, wäscht es mit kaltem Wasser, dann nach dem Trocknen mit Benzol, bis dieses nicht mehr gefärbt abläuft, schließlich trocknet man bei 100°. Nun hat man für die Abscheidung des Maltosazons die Wahl zwischen den beiden folgenden Arbeitsweisen: 1. Das gereinigte Osazon wird in einem Glasmörser mit möglichst wenig Aceton verrieben, das mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Die nach dem Filtrieren sich selbst überlassene Flüssigkeit setzt bald Krystalle von Maltosazon ab. Wenn man in bezug auf die im Gemische vorhandene Menge des Maltosazons zu viel Aceton verwendet hat, so geht die Krystallisation nicht vor sich. In diesem Falle muß man die Flüssigkeit an der Luft in einer Glasschale verdunsten lassen, bis der Acetongeruch verschwindet, den trüben Rückstand in ein kleines Reagensrohr gießen und auf dem Wasserbade gelinde erwärmen, bis er klar wird, dann läßt man langsam erkalten. 2. Das gereinigte Osazon wird mit einer sehr kleinen Menge Wasser verdünnt und auf dem siedenden Wasserbade 5 Min. erhitzt. Man filtriert rasch, worauf das Filtrat beim Abkühlen Krystalle von Maltosazon absetzt, die man, wie soeben angegeben, umkrystallisieren kann. (Journ. Pharm. Chim. *1903.* 7. Sér. **17**, 225.) *γ*

Maßanalytische Bestimmung der Alkaloide.

Von K. Kippenberger.

Das von H. Gordin mitgeteilte Verfahren zur Bestimmung von Alkaloiden[21]), nach welchem die in titrierter Säure gelösten Basen mit Jodjodkaliumlösung bezw. Quecksilberjodidjodkalium gefällt und durch Titration des Filtrates bestimmt werden, kann nach den eingehenden Versuchen des Verf. mit Strychninlösungen keine brauchbaren Resultate geben, da einerseits der Gehalt der Alkaloidlösung an überschüssiger Säure, andererseits der Gehalt an Jodkalium und außerdem der Grad der Konzentration bei der Fällung einen bedeutenden Einfluß ausüben. Bei diesen Fällungen entstehen nicht die Salze (Alkaloid $HJ)_m J_n$ bezw. (Alkaloid $HJ)_m(HgJ_2)_n$, sondern Salze, welche auf 1 Mol. Alkaloid mehrere Mol. Säure enthalten. Die von Gordin als Urlösung verwendete Morphinlösung kann nichts weniger als für diesen Zweck geeignet bezeichnet werden, da gerade Morphin nur unter Anwendung eines großen Überschusses von Jodjodkaliumlösung quantitativ gefällt wird. Ein brauchbares Verfahren zur direkten Titration der Alkaloide hat Verf. bereits vor einigen Jahren mitgeteilt. (Ztschr. anal. Chem. *1903.* **42**, 101.) *st*

Eine neue Reaktion zum Nachweise des Morphins.

Von C. Reichard.

Wie die Molybdänsäure, so werden auch Vanadinsäure, Wolframsäure, Chromsäure, sowie Titansäure unter günstigen Bedingungen durch Morphinsalze reduziert. Säuert man 2—3 ccm einer 0,1-proz. Lösung von metavanadinsaurem Ammonium tropfenweise so mit Schwefelsäure an, daß die erst auftretende Gelbfärbung bei weiterem Säurezusatze wieder verschwindet, und gibt zu dieser Lösung etwas Morphin, so tritt beim Erwärmen eine sehr beständige hellgrüne Färbung der Flüssigkeit ein. Werden verdünntere Vanadinsäurelösungen verwendet, so erhält man eine bläulich grüne Färbung. Lösungen von wolframsaurem Natrium, welche höchstens 0,1-proz. sein dürfen, werden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure durch Morphinsalze, welche man entweder in fester Form oder in konz. Lösung anwendet, hellblau oder violett gefärbt. Die Reaktion verschwindet schon nach einigen Stunden, wobei sich Wolframsäure abscheidet. Gibt man zu 5 ccm einer 0,1-proz. Kaliumpyrochromatlösung einige Tropfen konz. Schwefelsäure und fügt eine konz. Lösung von Morphinsulfat tropfenweise hinzu, so schlägt die gelbe Farbe der Lösung erst nach 20—30 Minuten in grün um; schärfer wird diese Reaktion, wenn man die 10-fache Menge Chromat anwendet. Ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigt Titansäure Morphin gegenüber, denn selbst bei Gegenwart von viel Titansäure und viel Schwefelsäure geben Morphinsalze keine Reaktion, sobald Wasser in bestimmtem Maße zugegen ist. Eine äußerst scharfe Reaktion erhält man jedoch nach folgender Arbeitsweise: Reines Titansäureanhydrid wird unter Erwärmen in konz. Schwefelsäure gelöst; fügt man zu der erkalteten klaren Lösung etwas Morphin in Form der Base oder als salzsaures bezw. schwefelsaures Salz hinzu, so tritt an der Berührungsstelle sofort eine schwarze Färbung auf, welche beim Umschütteln eine tagelang beständige blutrotbraune Farbe der Lösung bewirkt. Auf Zusatz von Wasser wird jedoch die blutrote Flüssigkeit farblos, ohne daß sich ein fester Körper ausscheidet. (Ztschr. anal. Chem. *1903.* **42**, 95.) *st*

[21]) Chem.-Ztg. *1899.* **23**, 361.

Die Jodabsorption der Öle und Fette. Ein Vergleich der Methoden. Von L. M. Tolman und L. S. Munson. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 244.)

Sitosterin, möglicherweise ein Reagens auf Maisöl. Von A. H. Gill und Ch. G. Tufts. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 254.)

Über einige Faktoren, welche die Fehlingsche und Nylandersche Reaktion beeinflussen können. Von O. Mundorff. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1903.* **41**, 169.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Die qualitativen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxydes und deren Anwendbarkeit bei Gegenwart von Milch.

Von C. Arnold und C. Mentzel.

Zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxydes empfehlen die Verf. eine 1-proz. Lösung gefällter Vanadinsäure in verdünnter Schwefelsäure. Das neue Reagens gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine Rotfärbung, welche durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd verschwindet, durch Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure jedoch wieder erscheint. In einer wässerigen Lösung kann man auf diese Weise noch 0,0006 Proz. Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Bei der Prüfung der Milch auf Wasserstoffsuperoxyd hat die Vanadinsäure den Vorzug, daß sie die charakteristische Reaktion gibt, gleichgültig, ob ungekochte oder gekochte Milch vorliegt. Mit Jodkalium und Stärkekleister bezw. Jodzinkstärkelösung gelingt bei ungekochter Milch der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd noch, wenn die Milch 0,005 Proz. Wasserstoffsuperoxyd enthält. Weniger empfindlich sind die Reaktionen mit *m*-Phenylendiamin, Guajakol bezw. Kreosot. Ganz vorzüglich geeignet zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in ungekochter Milch ist eine 2-proz. wässerige Phenylendiaminlösung, von welcher man 2—3 Tropfen auf 10 ccm Milch anwendet. Noch bei Gegenwart von 0,00025 g Wasserstoffsuperoxyd, d. h. noch in einer 0,0025-proz. Lösung tritt die bekannte Blaufärbung ein. Der Nachweis des Wasserstoffsuperoxydes in der Milch wird jedoch dadurch in Frage gestellt, daß das letztere durch die Oxydase der Milch verhältnismäßig rasch zersetzt wird. So können mittels *p*-Phenylendiamins schon nach Verlauf von $1^1/_2$ Std. nur noch 0,0075 Proz., nach 5 Std. nur noch 0,0375 Proz. und nach 12 Std. meist nur noch 0,075 Proz. Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. In gekochter Milch lassen sich mit *p*-Phenylendiamin noch 0,004 Proz. Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, wenn man der gekochten Milch etwa 15 Proz. ungekochte Milch hinzusetzt. Auch eine 3-proz. wässerige Lösung von salzsaurem *m*-Phenylendiamin eignet sich zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in gekochter Milch. Zu diesem Zwecke versetzt man 10 ccm Milch mit einigen Tropfen des Reagens und mit 4—5 Tropfen konz. Salzsäure und bringt die Mischung 3—4 Min. in ein kochendes Wasserbad. Noch bei Gegenwart von 0,005 g Wasserstoffsuperoxyd auf 100 ccm Milch tritt deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit ein. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1903.* **6**, 305.) *st*

Kommt Cholesterin in Maisöl vor?

Von Augustus H. Gill und Charles G. Tufts.

Nach Hoppe-Seyler und nach Hopkins kommt Cholesterin im Maisöl vor. Aus den Versuchen des Verf. aber ergibt sich, daß der Alkohol des Maisöles nicht Cholesterin ist. Wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, ist die von den Verf. untersuchte Verbindung zweifellos identisch mit derjenigen, welche im Weizen und Roggen aufgefunden und von Burián[22]) unter dem Namen „Sitosterin" beschrieben worden ist. Sie ist auch wahrscheinlich identisch mit dem „Hydrocarotin" Reinitzers[23]).

Schmelzpunkte des Sitosterins und seiner Ester.

Sitosterin	aus Weizen	aus Maisöl	Hydrocarotin
Sitosterin	137,5°	138°	137,4°
Sitosterinacetat	124,5—127°	127,1°	127,6°
Sitosterinbenzoat	145,0—145,5°	142,0—142,5°	144°
Sitosterinpropionat	108,5°	108,4°	—

(Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 251.) *γ*

Vorkommen von Salicylsäure in Früchten.

Von F. W. Traphagen und Edmund Burke.

In folgenden Früchten haben die Verf. die Salicylsäurereaktion erhalten: Erdbeeren, Himbeeren (rote und schwarze), Brombeeren, Johannisbeeren, Pflaumen, Vogelkirschen, Aprikosen, Pfirsiche, Weinbeeren, Holzäpfel, gewöhnliche Apfel und Orangen. In einigen Fällen wurde die Salicylsäure quantitativ bestimmt, und dabei haben sich folgende Resultate ergeben: Johannisbeeren 0,57 mg, Kirschen 0,40 mg, Pflaumen 0,28 mg, Holzäpfel 0,24 mg und Weinbeeren 0,32 mg Säure in 1 kg der Früchte. Zum Nachweise der Salicylsäure destillierten die Verf. die Früchte mit Phosphorsäure, extrahierten das Destillat mit Äther, nahmen mit einer kleinen Menge Wasser auf und benutzten nach dem Abdampfen des Äthers die Prüfung mit Eisenchlorid. Auch haben die Verf. die Salicylsäurereaktion in Tomaten, Blumenkohl und Stangenbohnen bekommen. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 242.) *γ*

[22]) Chem.-Ztg. *1897.* **21**, 640; Monatsh. Chem. *1897.* **18**, 551.
[23]) Monatsh. Chem. *1886.* **7**, 597.

Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1901.[1])

Von K. Windisch.

a) Moste.

Weinbaugebiet		Rheingau	Rheintal unterhalb des Rheingaues	Nahetal	Mosel und Nebenflüsse	Ostdeutsches Weinbaugebiet	Rheinhessen	Unterfranken	Rheinpfalz	Württemberg	Elsaß-Lothringen	Rothweinmoste
Zahl der untersuchten Proben		10	3	7	6	6	2	3	2	4	4	4
Spez. Gewicht	Max.	1,1271[2])	1,0757	1,0921	1,0776	1,0924	1,0710	1,0725	1,1067	1,0786	1,0755	1,0890
	Min.	1,0604	1,0609	1,0694	1,0650	1,0741	1,0659	1,0664	1,0995	1,0718	1,0588	1,0776
Freie Säure	Max.	1,83[3])	1,18	1,25	1,29	0,85	1,00	0,99	1,29	1,16	1,10	0,95
	Min.	0,84	1,00	0,76	0,87	0,56	0,75	0,88	1,21	0,90	0,61	0,70

b) Weine.

Weinbaugebiet	Zahl der Proben		Spez. Gewicht.	Alkohol	Extrakt	Asche	Freie Säure	Flüchtige Säure	Gesamtweinsäure	Freie Weinsäure	Schwefelsäure	Glycerin	Invertzucker	Säurerest nach Möslinger	Alkohol: Glycerin = 100:
Rheingau	10	Max.	1,0124[2])	11,92[4])	7,89[2])	0,546[2])	1,67[2])	0,123	0,506	0,356[4])	0,031	1,67[2])	2,63[2])	1,48[2])	14,8[4])
		Min.	0,9977	5,94	2,57	0,183	0,81	0,042	0,056	0	0,010	0,551	0,04	0,427	7,8
Rheintal unterhalb des Rheingaues	3	Max.	0,9984	7,45	2,61	0,180	0,94	0,088	0,383	0,233[5])	0,019	0,773	0,17	0,674	12,1
		Min.	0,9978	6,40	1,97	0,150	0,92	0,053	0,266	0,086	0,007	0,637	0,08	0,502	9,5
Nahetal	7	Max.	0,9983	9,30	2,98	0,219	0,85	0,127	0,248	0,098	0,036	0,932	0,217	0,612	12,6
		Min.	0,9936	7,37	1,70	0,136[4])	0,55	0,052	0,120	0	0,009	0,786	0,103	0,397	9,0
Moseltal und Nebenflüsse	6	Max.	1,0019	7,53	3,52	0,201	1,23	0,106	0,360	0,146	0,017	0,874	0,377	0,857	12,2
		Min.	0,9972	6,47	1,91	0,136[7])	0,65	0,040	0,176	0	0,013	0,581	0,062	0,469	8,8
Ostdeutsches Weinbaugebiet	6	Max.	0,9940	9,27[8])	2,47	0,223	0,71	0,120	0,296	0,169	0,026	1,297	0,117	0,497	14,5[9])
		Min.	0,9921	7,83	1,76	0,147	0,53	0,044	0,169	0	0,007	0,580	Spur	0,297	6,4[10])
Rheinhessen	2	Max.	0,9958	7,64	2,41	0,321	0,88	0,135	0,158	0	0,022	0,761	Spur	0,808	10,0
		Min.	0,9957	6,34	1,82	0,303	0,56	0,041	0,041	0	0,013	0,411	Spur	0,312	6,5[11])
Unterfranken	3	Max.	1,0001	7,94	3,10	0,281	0,80	0,105	0,208	0	0,018	0,896	0,135	0,565	14,1[12])
		Min.	0,9982	6,34	2,77	0,236	0,64	0,084	0,088	0	0,011	0,732	0,049	0,491	9,2
Rheinpfalz	2	Max.	1,0054	10,59	5,40[13])	0,461	1,19	0,086	0,090	0	0,037	1,25	0,32	1,037	13,2
		Min.	1,0033	9,45	5,22	0,445	1,15	0,063	0,090	0	0,024	1,22	0,25	1,026	11,7
Württemberg	4	Max.	0,9999	7,87	3,04	0,222	0,96	0,110	0,431	0,289[14])	0,024	1,09	0,18	0,698	15,3[14])
		Min.	0,9962	6,73	2,14	0,155	0,65	0,054	0,214	0	0,011	0,531	0,09	0,450	7,4
Elsaß-Lothringen	4	Max.	1,0022	7,57	3,87	0,445	0,89	0,150	0,326	0,019	0,035	0,800	0,35	0,622	11,2
		Min.	0,9947	6,32	1,50	0,160	0,71	0,084	0,143	0	0,005	0,552	0,06	0,450	8,5
Rotweine	5	Max.	0,9984	9,27	2,99	0,338	0,79	0,250	0,272	0,130	0,031	0,955	0,236	0,630	11,9
		Min.	0,9923	7,97	2,38	0,211	0,56	0,048	0,150	0	0,017	0,763	0,100	0,299	7,6

[1]) Vergl Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 69.
[2]) Aßmannshausen. [3]) Eibingen. [4]) Rüdesheim. [5]) Oberwesel. [6]) Monzingen. [7]) Winterich. [8]) Padligar (Züllichau). [9]) Grünberg. [10]) Radewitsch (Züllichau). [11]) Dolgesheim. [12]) Würzburg, Schalksberg. [13]) Dürkheim. [14]) Weikersheim.

Bezüglich des Extraktgehaltes erreichten sämtliche vom Verf. untersuchten Weine mit Ausnahme eines Elsässer Weines die gesetzliche Grenze; auch der Aschengehalt lag bei allen Proben über der neuen Grenzzahl, wenn auch in 3 Fällen die Zahl 0,13 nur wenig überschritten wurde. Dagegen wurden verschiedene Fälle beobachtet, bei denen die Weine bezüglich des säurefreien Extraktes, sowie in bezug auf die Differenz aus Extrakt und nichtflüchtiger Säure die Zahl 1,0 bezw. 1,1 nicht erreichten. Auffallend an dem 1901er Jahrgange ist die Zusammensetzung der ostdeutschen Weine, welche sich im Gegensatze zu ihrer gewöhnlichen Zusammensetzung durch verhältnismäßig hohen Alkoholgehalt und durch niedrige Säure charakterisieren. Eine ziemlich hohe Zahl der 1901er Weine fällt durch ihre hohe flüchtige Säure auf; doch dürfte die letztere auf die abnormen Witterungsverhältnisse im genannten Jahre zurückzuführen sein. Ein Vergleich der nichtflüchtigen Säure der Weine mit der Säure der entsprechenden Moste zeigt, daß die Abnahme der Säure bei den Weißweinen 6,2—47,9 Proz. beträgt. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. *1903.* **6**, 297.) *st*

Nahrungsmittel aus Manjok.

Von Balland.

Manjok (Manihot utilissima) ist eine in Amerika einheimische Euphorbiacee. Sie findet sich jetzt aber auch in Afrika und Asien vor, wo sie zum Teil kultiviert wird. Man kennt zahlreiche Varietäten des Manjoks, dessen Knollen zur Bereitung von sehr gesuchten Nahrungsmitteln dienen (Kuak, Kassave, Mehl, Stärke, Tapioka usw.) Diese Nahrungsmittel bestehen fast ganz aus Stärke mit 10—14 Proz. Wasser, geringen Mengen Stickstoff und Spuren von Fettsubstanzen. Cellulose findet sich in nennenswerter Menge nur in den nach ganz primitiven Verfahren erhaltenen Produkten. Die Asche, die man in geringer Menge erhält, ist stets weiß und nicht schmelzbar. (Journ. Pharm. Chim. *1903.* 6. Sér. **17**, 316.) *γ*

Versuchsbackofen mit Ölbadheizung.

Auf Anregung und nach Angabe des Leiters des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg, Dr. E. Baier, hat die Firma Gustav Christ & Co.-Berlin einen Versuchsbackofen konstruiert, in dem das Brot denselben Bedingungen ausgesetzt ist, welche im großen Ofen des Bäckers vorhanden sind: Wandungen, die eine an allen Stellen gleiche Temperatur von gleichbleibender Höhe besitzen, wirken durch Strahlung und durch Erhitzung der Luft des Backraumes auf das Brot; die Luft wird wie im großen Ofen des Bäckers mit Wasserdampf (Schwaden) gefüllt; nach Bedarf kann zu geeigneter Zeit der Dampf aus dem Backraume abgelassen werden. Durch schräge Lage des Herdes und der Ofendecke, genau wie in der Bäckerei, wird das Entweichen des Wasserdampfes verhindert. Die gleichbleibende Temperatur wird dadurch erzielt, daß der Backraum von einem Mantelraume umgeben ist, in welchem eine Flüssigkeit (Öl) von einem bestimmten Siedepunkte im Kochen erhalten wird. Ein in den Backraum reichendes Thermometer zeigt die Lufttemperatur im Inneren an. Die Dämpfe aus dem kochenden Öle werden durch einen Rückflußkühler verdichtet und in den Mantelraum zurückgeführt, so daß vom dem Öle nichts entweicht und der Apparat geruchlos arbeitet; der Kühler wird mit einer Wasserleitung verbunden. Zur Heizung des Ofens dient gewöhnlich Gas, doch kann derselbe an solchen Orten, wo kein Gas vorhanden ist, auch mit Spiritus-, Petroleum- oder elektrischer Heizung versehen werden. Zum Schutze gegen Wärmeverlust ist der ganze Ofen mit einer dicken Schicht von Isoliermasse umgeben. Die Tür des Backraumes legt sich ohne Verschluß durch ihr Eigengewicht an die schräge Stirnwand an, wodurch das Öffnen und Schließen sehr bequem ist. Die Dampfbildung im Inneren geschieht durch Aufspritzen eines gemessenen Quantums Wasser auf eine starke eiserne Platte, welche die Ofentemperatur annimmt und das Wasser sehr rasch in Dampf verwandelt. Die Handhabung des Ofens ist im übrigen dieselbe wie die eines großen Bäckerofens. (Allgem. Deutsche Mühlen-Ztg. *1903.* **6**, 244.) *β*

Zur Prüfung von Schokolade auf den Gehalt an Zucker. Von P. Welmans. (Ztschr. öffentl. Chem. *1903.* **9**, 93, 115.)

6. Agrikulturchemie.

Über die Diffusion des Wassers im Humusboden.

Von G. Blanck.

Diese Versuche wurden angestellt, um zu ermitteln, ob die Diffusion von Wasser durch den Gehalt des umgebenden Mediums an sauer reagierenden Humusstoffen beeinflußt werde, eine Frage, die von Interesse ist für die Feststellung der Vorgänge bei der Pflanzenernährung in sauren humosen Böden, speziell Moorböden. Aus den Untersuchungen geht zunächst hervor, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Humusboden weit langsamer vor sich geht als in reinem Wasser, daß sich aber die Diffusionsgeschwindigkeiten in beiden Medien mit der Zeitdauer auszugleichen suchen. Ferner fand Verf., daß die Diffusion von Wasser aus einer Stärkelösung fast die gleiche ist wie bei der Diffusion in reinem Wasser. Es kann daher der Gehalt von organischer Substanz innerhalb des Humusbodens unmöglich als Ursache für die langsame Diffusion des Wassers in derselben angesehen werden, sondern es muß vielmehr diese Verschiedenheit des Verhaltens in der chemischen Natur der den Humusboden zusammensetzenden Substanzen gesucht werden. Den Beweis für diese Annahme lieferten Versuche, die mit Humusboden ausgeführt wurden, dessen saure Eigenschaft durch Zusatz der notwendigen Menge Kalk neutralisiert worden war, so daß die Humussäure eliminiert war. Wie die mitgeteilten Zahlen zeigen, wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Humusboden durch Abwesenheit der Humussäure so stark vermehrt, daß ihre Größe der

Diffusionsgeschwindigkeit des reinen Wassers nicht nur anfangs gleichkommt, sondern sie sogar mit zunehmender Zeitdauer der Diffusion etwas übertrifft. Die Humussäure bedingt die verzögerte Diffusion. (Landw. Versuchsstat. *1903.* **58**, 145.) *ω*

Die Aschenbestandteile des Kartoffellaubes. Von Jos. Leißl. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. *1903.* **6**, 1.)

Geschichtliches über die Bindung des Stickstoffgases der Atmosphäre durch den Erdboden und die Pflanzen. Von Laurent Naudin. (Monit. scient. *1903.* 4. Sér. **17**, I, 225.)

Studien über Nitrifikation. Von G. S. Fraps. (Amer. Chem. Journ. *1903.* **29**, 225.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Beitrag zum Studium der Mittel, welche geeignet sind, die Veränderungen der Jodtinktur zu verhindern und deren Wirkung zu mäßigen.

Von A. Claret.

Verf. führt die stärker reizende Wirkung älterer Jodtinktur auf die Bildung merklicher Mengen Jodsäure (*soll wohl Jodwasserstoffsäure heißen. D. Ref.*) zurück und sucht sie demgemäß zu vermeiden, indem er der Tinktur von vornherein auf 1 T. Jod 2 T. Borax zusetzt. Um die Wirkung zu starker Anwendung von Jodtinktur zu mildern, wird sofortige Anwendung einer wässerigen Paste aus Stärke oder Mehl empfohlen. (Bull. gén. de Thérap. *1903.* **145**, 463.) *sp*

Über die Lokalisierung des Salicins in der Weidenrinde.

Von David Brown.

Verf. hat die Rinde eines durch den Wind abgebrochenen Zweiges einer Weide (Salix purpurea) auf ihren Salicingehalt analysiert. Die ganze Rinde enthielt 5,8 Proz. Salicin. Die Innenrinde, die sehr dünn, tief gelb gefärbt und sehr bitter war, enthielt 11,3 Proz. Salicin. Die Mittelrinde war dicker, fast weiß und auch bitter; sie enthielt 8 Proz. Salicin. Die Außenrinde war bedeutend dicker als die Innen- und Mittelrinde, schmutzig grau gefärbt und deutlich bitter; sie enthielt nur 2,5 Proz. Salicin. Mit der Jahreszeit ändert sich der Salicingehalt der Weidenrinde. So wurde er früher einmal im Frühjahre zu 7,38, im Herbste zu 6,66 Proz. gefunden. (Pharm. Journ. *1903.* 4. Ser. **16**, 588.) *γ*

Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.

Von L. Brieger und G. Dießelhorst.

Das von Brieger früher aus den Pfeilgiften der Wakamba und Wagogo isolierte wirksame Prinzip, ein krystallinisches Glykosid, hat sich als identisch erwiesen mit dem von Fraser und Tillie aus Acocanthera Schimperi isolierten Acocantherin. Aus Shashi-Pfeilgift, von Acocanthera abyssinica stammend, hat Faust ein amorphes Glykosid isoliert, das er ebenfalls Acocantherin nennt, für das aber die Verf., welche dasselbe jetzt gleichfalls erhielten, zum Unterschiede von dem erstgenannten den Namen Abyssinin vorschlagen. In einem Pfeilgifte aus Wilhelmsthal, das auch von Acocanthera abyssinica stammen soll, wurden beide Glykoside, das krystallinische und das amorphe, aufgefunden. (Berl. klin. Wochenschr. *1903.* **40**, 357.) *sp*

Die Alkaloide von Adlumia cirrhosa.

Zweite Mitteilung[24]).

Von J. O. Schlotterbeck und H. C. Watkins.

Nach der weitergeführten Untersuchung über die Alkaloide der Adlumia cirrhosa, die seinerzeit als protopinhaltige Pflanze erkannt worden war, sind folgende Alkaloide in dieser bis jetzt aufgefunden worden: 1. Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$; Schmp. 204—205° C. 2. β-Homochelidonin, $C_{21}H_{23}NO_5$; Schmp. 159° C. 3. Adlumin, $C_{39}H_{39}NO_{12}$ oder $C_{39}H_{41}NO_{12}$; Schmp. 187 bis 188° C. 4. Adlumidin, $C_{30}H_{29}NO_9$; Schmp. 234° C. 5. Ein noch nicht benanntes Alkaloid; Schmp. 176—177° C.; außerdem Weinsäure und Zitronensäure. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Pharm. Archives *1903.* **6**, 17.) *γ*

Praktische botanische Ratschläge. Von J. Rolffs. (Pharm. Ztg. *1903.* **48**, 306.)

Mitteilungen über Extrakte. Von E. Merck. (Pharm. Ztg. *1903.* **48**, 314.)

Über Ungt. Paraffini, Paraffinum solidum und einen Vorschlag zur Verbesserung beider Substanzen. Von Issleib. (Pharm. Ztg. *1903.* **48**, 323.)

Kritische Bemerkungen zur Pharmacopoea Helvetica. Von W. Wobbe. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. *1903.* **41**, 173.)

Bestimmung des Digitalins (der französischen Pharmakopöe) in den offizinellen Digitalis- und Digitalin-Präparaten. Von Ecalle. (Journ. Pharm. Chim. *1903.* 6. Sér. **17**, 228, 277.)

Beiträge zur Kenntnis des Neroliöles und Petitgrainöles. Von H. Walbaum und O. Hüthig[25]). (Journ. prakt. Chem. *1903.* **67**, 315.)

[24]) Vergl. Chem.-Ztg. Repert. *1900.* **24**, 293; Amer. Chem. Journ. *1900.* **24**, 249.
[25]) Vergl. Chem.-Ztg. *1902.* **26**, 1007; Bericht von Schimmel & Co., Okt. 1902.

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über alkoholische Gärung mit Hefepreßsaft (Buchners Zymase) bei Gegenwart von Blutserum. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Arthur Harden.

Die Tatsache, daß Hefepreßsaft praktisch keine proteolytische Einwirkung auf das Serum des Kaninchenblutes ausübt, ist vom Verf. bei verschiedenen Gelegenheiten beobachtet worden; ferner konnte er feststellen, daß Kaninchen-, Schweine- und Pferde-Serum die Autolyse des Hefepreßsaftes stark vermindern, während Ei-Albumin keine derartig schützende Wirkung ausübt, aber selbst nur wenig angegriffen wird. — Die Tatsache, daß Hefepreßsaft nur im stande ist, die Vergärung eines relativ kleinen Anteiles des ihm zugesetzten Zuckers zu bewirken, wird im allgemeinen der Einwirkung des proteolytischen Enzymes des Preßsaftes auf das die Gärung hervorrufende Agens zugeschrieben. Es war deshalb von großem Interesse, die Wirkung eines Zusatzes von Serum zu der Mischung von Hefepreßsaft und Zucker kennen zu lernen. Bisher sind nur drei derartige Versuche ausgeführt worden, doch ergab sich in allen diesen eine Verstärkung der alkoholischen Gärung um 60—80 Proz. Diese Verstärkung muß höchst wahrscheinlich auf einen verzögernden Einfluß zurückgeführt werden, welchen das Serum auf das proteolytische Enzym des Preßsaftes ausübt; man wird dementsprechend annehmen dürfen, daß das die alkoholische Gärung hervorrufende Agens das länger wirksame ist. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 715.) *β*

Oxalsäurebildung durch Schimmelpilze.

Von O. Emmerling.

Aspergillus niger ist schon als Oxalsäurebildner durch Wehmer bekannt; er bewirkt diese Bildung stets nur in Form des Ammoniumsalzes. Aus Kohlenhydraten wird aber auch bei Gegenwart von Kalk, um Salzbildung zu ermöglichen, keine Oxalsäure gebildet, ebenso wenig aus den höheren Alkoholen. Amide und Aminosäuren geben, soweit sie dem Aspergillus als Nährmaterial dienen können, meist Oxalsäure, wiewohl in ziemlich variablen Mengen, die Diaminosäuren Arginin, Lysin und Histidin hingegen nicht. Nicht amidierte Säuren (Äpfel-, Wein-, Bernstein-, Milchsäure) lieferten keine Oxalsäure. Gelatine, Caseïn und Eieralbumin liefern Oxalsäure, Wittes Pepton besonders reichlich. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [II] **10**, 273.) *sp*

Über das Cytosin.

Von A. Kossel und H. Steudel.

Nach den von den Verf. mitgeteilten Untersuchungen über einen basischen Bestandteil der Störtestikeln hielten sie es für wünschenswert, die früheren Untersuchungen von A. Kossel und A. Neumann über das Cytosin der Thymusnucleïnsäure zu wiederholen. Sie fanden nun, daß auch dem Thymuscytosin, ebenso wie dem Störcytosin, die einfache Formel $C_4H_5N_3O$ zukommt, daß es also hinsichtlich seiner elementaren Zusammensetzung mit dem Störcytosin übereinstimmt und das aus Störtestikeln gewonnene Cytosin mit dem aus Thymusnucleïnsäure erhaltenen identisch ist. Auch aus den Testikeln des Herings läßt sich Cytosin herstellen. Die Verf. schließen daher, daß das Cytosin in gleicher Weise wie die Nucleïnbasen in allgemeinster Verbreitung in tierischen Organen zu finden ist. Man wird sein Vorkommen überall da voraussetzen müssen, wo kernhaltige, entwickelungsfähige Zellen vorhanden sind. Daß das Cytosin die von den Verf. angegebene Konstitution eines Aminooxypyrimidins (oder eines Iminohydroxypyrimidins) besitzt, wird auch durch sein Verhalten zu Chlorwasser und zu salpetriger Säure bestätigt. Mit frisch bereitetem Chlorwasser behandelt, gibt es nach Zufügung einer Spur Ammoniak in der Wärme, ebenso wie das Uracil, die Rotfärbung, welche für viele Pyrimidinderivate charakteristisch ist, und welche auch als „Murexidreaktion" bezeichnet werden kann. Unter der Einwirkung der salpetrigen Säure geht es in eine schwer lösliche Substanz über, welche in ihren Eigenschaften mit dem Uracil übereinstimmt. (Ztschr. physiol. Chem. *1903.* **37**, 377.) *ω*

Über die Spezifität der Eiweiß präzipitierenden Sera und deren Wertbestimmung für die Praxis.

Von A. Wassermann und Albert Schütze.

Eine Werteinheit wird in folgender Weise geschaffen: Es werden Blutflecken auf Leinwand von je 0,1 ccm frischem defibrinierten Blute angelegt. Zwei solche, also 0,2 ccm Blut entsprechend, werden in 10 ccm 0,85-proz. Kochsalzlösung aufgeweicht und bis zum völligen Auszuge gewaschen, dann klar filtriert. 5 ccm des Filtrates, 0,1 ccm Blut entsprechend, werden mit verschiedenen Mengen des homologen präzipitierenden Serums versetzt und 1 Std. bei 37° gehalten. Ein Serum, von dem hierbei 1 ccm eine flockige, sich später als Niederschlag absetzende Trübung gibt, heißt einfach normal präzipitierendes Serum oder „Normalpräzipitierungsserum", der Gehalt von 1 ccm desselben heißt die „Präzipitierungseinheit". Arbeitet man mit dem Serum stets in solcher Verdünnung, so tritt die Spezifität stets streng hervor, außer der schon früher erwähnten Ausnahme des Affenblutes. (D. med. Wochenschr. *1903.* **29**, 192.) *sp*

Über die Art der Wirkung von Antitoxinen auf Toxine.

Von J. Bordet.

Verf. behauptet nicht, wie man aus seinem Vergleiche des obigen Prozesses mit dem Färbeprozesse zu Unrecht geschlossen hat, daß bei jenem keine chemische Bindung stattfindet, ist vielmehr der Meinung, daß diese Bindung in verschiedenen Verhältnissen erfolgen kann und daß, je nach der Menge des in Reaktion tretenden Antitoxins, das Toxin eine Reihe von Abschwächungszuständen bis zur Sättigung des maximalen Bindungsvermögens durchläuft. Mit dieser Annahme ließe sich das Ehrlichsche Phänomen besser erklären als durch die von Ehrlich angenommenen Toxone. Der Vorgang wurde experimentell eingehend verfolgt für das Alexin des Meerschweinchenblutes. Eine geringe Menge desselben, mit viel indifferentem Serum verdünnt, entfaltet seine Wirkung nur gegenüber einer geringen Menge Blutkörperchen, aber in vollem Maße innerhalb kurzer Zeit. Mischungen von überschüssigem Alexin mit Antialexin wirken hingegen vielfach quantitativ noch recht bedeutend, aber nur langsam, und zwar um so langsamer, je geringer der Überschuß an Alexin ist. Jede dieser Mischungen besitzt gleichzeitig schwach toxische und schwach antitoxische Eigenschaften, was man nicht durch die postulierten Eigenschaften von Toxonen, gut aber durch die Annahme des wechselnden Bindungsvermögens erklären kann. Bezüglich anderer Toxine werden einige Beispiele aus der Literatur zitiert, die auf ähnliches Verhalten hinweisen. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1903*. **17**, 161.) *sp*

Untersuchungen über die pharmakologische Wirkung der Lösungen von Kaliumsalzen.

Von Giuseppe Astolfoni.

Es wurden Lösungen der Halogensalze, des Sulfates, Nitrates, Oxalates, Acetates und Carbonates benutzt. Diese stimmten in ihrer Wirkung überein, welche danach dem Kalium-Ion zugeschrieben werden muß. Auf Gehirn und Skelettmuskeln wirken sie deutlich lähmend, dabei läßt das Aufbringen 1-proz. Lösungen auf die Medulla spinata ein vorheriges Erregungsstadium wahrnehmen, das bei Verwendung stärkerer Lösungen verschwindet. Die Lähmung kann nicht auf tiefgreifender Änderung der Zellen beruhen, denn eine reichliche Waschung mit physiologischer Kochsalzlösung beseitigt sie mehr oder weniger vollständig. (Arch. internat. Pharmacodyn. et Thérap. *1903*. **11**, 313.) *sp*

Beiträge zur Kenntnis der Schwefelkohlenstoffvergiftung.

Von Hans Georg Haupt.

Schwefelkohlenstoff gehört zu den Hämolysinen; er löst im Reagensglase Blutfarbstoff in Verdünnungen von 0,5 bis 8 : 1000. Das Hämoglobin wird aber in der wässerigen Lösung nicht beeinflußt, die Angaben über Umwandlung in Methämoglobin sind falsch; es wird vielmehr Methämoglobin in Oxyhämoglobin verwandelt, indem zugleich ein Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung entsteht. Zum Studium der Wirkung auf den Tierkörper wurden subkutane Injektionen einer Lösung in Olivenöl benutzt. Es wurde dadurch bei Fröschen, für welche die tödliche Dosis 1,25—3,7 ccm für 1 kg beträgt, keine Veränderung des Blutes, außer Dunkelfärbung des Leberblutes, beobachtet. Bei Säugetieren fanden sich post mortem Erscheinungen des Erstickungstodes. Von Organen war besonders die Leber angegriffen, welche vakuoläre Degeneration des Parenchyms aufwies. Die Zerstörung kann auf die Gallengänge übergreifen und macht sich hier durch das Vorkommen von Zylindern bemerkbar, aus Kernen und Kernfragmenten von Leberzellen, Leukocyten und Gallengangsepithelien bestehend, vielfach auch Fibrin, Schleim und Blutreste enthaltend. Sonst zeigten sich ziemlich leichte Nephritis, im Magendarmkanal zuweilen, besonders bei Kaltblütern, Entzündung. Die Milz zeigte nur selten und geringe Veränderungen, die Lunge ab und zu das Bild einer Pneumonie, die wohl als sekundäre Schluckpneumonie aufzufassen ist. Das Zentralnervensystem erleidet Schädigungen nicht genau bekannter Art. Die Hauptveränderung zeigt das Blut durch die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs in Lymphbahnen und Venensystem. (Arch. internat. Pharm. et Thérap. *1903*. **11**, 159.) *sp*

Phlorizindiabetes und chemische Eigenart.

Von R. Kraus.

Es wurden die Veränderungen verfolgt, welche die Spaltungsprodukte des Körpereiweißes von weißen Mäusen, die sonst recht konstante Zusammensetzung besitzen, durch die Phlorizinbehandlung erleiden. Auffällig ist besonders die Erhöhung des Diamidostickstoffs und die Verminderung des Leucins. (D. med. Wochenschr. *1903*. **29**, 237.) *sp*

Erfahrungen über harnsaure Diathese und ihre Therapie.

Von Hermann Grimm.

Neben anderen Faktoren sollen zur Behandlung alkalische Wässer von möglichst geringem Gehalt an Calciumcarbonat Anwendung finden, für deren günstigen Einfluß auf Harnsäurekonkremente außerhalb wie innerhalb des Körpers Verf. einige Beobachtungen anführt. Als besonders geeignet wird Sauerbrunner Paulquelle empfohlen. Dieselbe enthält in 1 l 5,117 g $NaHCO_3$, 3,88 g NaCl, 0,21 g $CaH_2(CO_3)_2$. (Wiener med. Wochenschr. *1903*. **53**, 613, 658.) *sp*

Über die Behandlung von Asthmaanfällen mit Pyramidon.

Von G. Bardet.

Gute Erfolge werden bei reinen, ausschließlich auf nervöser Grundlage beruhenden Anfällen erzielt, nicht aber bei Vorhandensein entzündlicher oder kongestiver Erscheinungen, besonders wenn diese dem Anfalle voraufgingen. (Bull. gén. de Thérap. *1903*. **145**, 470.) *sp*

Über die Verschiedenheit der therapeutischen Wirkung von Chininverbindungen.

Von M. Christian.

In neuerer Zeit ist eine Reihe von Chininpräparaten eingeführt worden, die weniger unangenehmen Geschmack als das Chlorhydrat haben, und bei denen ferner die unangenehmen Nebenwirkungen desselben mehr oder weniger fortfallen sollen. Die Frage ist, ob diese Präparate die volle Chininwirkung besitzen. Zur objektiven Beantwortung dieser Frage benutzte Verf. die Beobachtung der Resorptionsverhältnisse durch Bestimmung der Ausscheidung durch den Harn. Diese beträgt für das Chlorhydrat nach Kleine etwa 29 Proz. in 24 Std. Für Euchinin fand Verf. 9,81—17,93, für Salochinin 1,71—7,62 (und zwar nur, wenn nachträglich etwas Salzsäure gegeben war, sonst kaum merkbar), für gerbsaures Chinin 23,79—13,18 (letztere Zahl bei einer 1 g Chlorhydrat im Chiningehalt äquivalenten Menge), für Ariston 15,99 Proz. Es lag die Annahme nahe, daß das Ausbleiben der Nebenwirkungen nur auf den schlechten Resorptionsverhältnissen beruhe. In der Tat zeigte sich beim Euchinin dieselbe Nebenwirkung, wenn entsprechend höhere Mengen gegeben wurden, so daß ebenso viel wie aus 1 g Chlorhydrat resorbiert werden konnte. Empfohlen wird die subkutane Injektion, bei welcher allerdings die Ausscheidung durch den Harn gering ist, weil das Chinin nicht allzufern von der Injekionsstelle ausfällt und dann Dauerwirkung entfaltet. Wie lange der dadurch erzielte Schutz vorhält, ist noch zu ermitteln. (D. med. Wochenschr. *1903*. **29**, 216.) *sp*

Die Behandlung der Gonorrhoe mit Chinolinwismutrhodanat Edinger (Crurin pro injectione).

Von Richard Stern.

Die Behandlung erfolgte nach einem Vorschlage von Jacobi mit Injektionen einer Glycerin-Emulsion. Crurin ist dabei reizlos und mildert und verkürzt den Krankheitsprozeß, indem es Gonokokken tötet und adstringiert. Die Erfolge werden zum Teil als überraschende bezeichnet. (D. med. Wochenschr. *1903*. **29**, 215.) *sp*

Zur Frage von der Wirksamkeit der Hetolbehandlung.

Von Sigismund Cohn.

Werden nur die objektiven Untersuchungsbefunde dem Urteile zugrunde gelegt, so konnte nur ganz ausnahmsweise eine Besserung während der Hetolbehandlung Tuberkulöser festgestellt werden, der eine größere Zahl von Verschlechterungen gegenübersteht. (Berl. klin. Wochenschr. *1903*. **40**, 297.) *sp*

Über die Beziehung des spezifischen Gewichtes des Harns zu den vorhandenen festen Stoffen. Von J. H. Long. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903*. **25**, 257.)

Über die Bereitung eines antibakteriellen Diphtherieserums. Sein prophylaktischer und Heilwert. Von Ivo Bandi. (Zentralbl. Bakteriol. *1903*. [I] **33**, 535.)

Über die erfolgreiche Behandlung tödlicher intraperitonealer Streptokokken-Infektionen beim Kaninchen durch präventive Pyocyanase-Immunproteïdin-Injektionen. Von R. Emmerich und R. Trommsdorff. (Zentralbl. Bakteriol. *1903*. [I] **33**, 627.)

Über die Herstellung eines Bakterienpräparates aus Kulturen von Tuberkelbazillen. Von G. Marpmann. (Zentralbl. Bakteriol. *1903*. [I] **33**, 634.)

Über Antistaphylokokkenserum. Von Pröscher. (D. med. Wochenschr. *1903*. **29**, 195.)

Die Ausscheidung der flüchtigen Fettsäuren durch den Harn. Von Fritz Rosenfeld. (D. med. Wochenschr. *1903*. **29**, 224.)

Über die Hämolysine der Zellen Von C. Levaditi. (Ann. de l'Instit. Pasteur *1903*. **17**, 187.)

Über die Ausnutzung von Erbsen im Darmkanal des Menschen bei weichem und hartem Kochwasser. Von Albrecht P. F. Richter. (Arch. Hyg. *1903*. **46**, 264.)

Zur Frage der Glykuronsäureausscheidung. Von Paul Mayer. (Berl. klin. Wochenschr. *1903*. **40**, 292.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Chemische Analyse des Moldau-Wassers.

Von Fr. Štolba.

Verf. hat das Moldau-Wasser aus der Wasserleitung analysiert; das Wasser wurde filtriert, um es von rostigem, sich absetzendem Schlamme zu befreien. In 1 l wurde gefunden:

CaO	15,05 mg	CO_2 als neutrale Carbonate	17,60 mg
MgO	6,00 „	SO_3	7,10 „
K_2O	4,00 „	SiO_2	6,80 „
Na_2O	6,17 „	Cl	4,46 „
Fe_2O_3	1,00 „		

Spuren von Stickstoffoxyden, Phosphorsäure, Ammoniak, Härte = 2,34 deutsche Härtegrade. Es wurden zur Oxydation von organischen Substanzen auf 1 l 23,1 mg Permanganat verbraucht, also eine beträchtliche Menge; Abdampfrückstand (bei 140° C. getrocknet) 75 mg. (Časopis pro průmysl chemický *1903.* 8, 113.) *jc*

Über die Bedingungen beim Aufbewahren von Gummiartikeln.

Von A. J. Danilewski.

Die militärmedizinische Hauptverwaltung beim russischen Kriegsministerium hat vor Jahren die Verordnung erlassen, daß Gummigegenstände in 1—2-proz. Carbolsäure aufzubewahren seien. Die im Laufe der Zeit gemachten Erfahrungen ergaben aber nicht immer günstige Resultate. Verf. empfiehlt, Gummigegenstände in wohlverschlossenen Gefäßen in dunklen und kühlen, wenn möglich nicht trockenen Räumen aufzubewahren, d. h. unter Umständen, die der Oxydation des Kautschuks nicht wesentlich förderlich sind. Sollten diese Bedingungen nicht immer einzuhalten sein, so wäre es zweckentsprechend, die Gegenstände zeitweilig in 1—2-proz. Carbolsäure oder Wasser mit Glyzerinzusatz stehen zu lassen und alsdann noch feucht in verschlossenen Kästen aufzubewahren. (Wojenno medizinski journal *1902.* 80, 4653.) *a*

Über den Desinfektionswert einiger Formaldehydpräparate.

Von Keisaku Kokubo.

Untersucht wurden zwei Sorten „Septoforma" und Hahnsche Formalinseifen. Alle erwiesen sich gegenüber Milzbrand der Carbolsäure überlegen, während sie derselben gegenüber anderen Keimen zum Teil beträchtlich nachstehen. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 568.) *sp*

Lysoform, Bacillol und Sublamin in wässeriger Lösung als Händedesinfizientien nach Vorbehandlung der Hände mit Alkohol (Analogie mit der Fürbringerschen Methodik).

Von Engels.

Die genannte Anordnung hatte eine Erhöhung des Effektes gegenüber der alleinigen Anwendung wässeriger Lösungen zur Folge, die aber weit hinter dem Effekte derselben Desinfektionsmittel in alkoholischer Lösung zurückblieb. Verf. hätte vielleicht bessere Erfolge erzielt, wenn er nicht, wie geschehen, 99-proz. Alkohol, sondern den von Fürbringer empfohlenen 80—90-proz. benutzt hätte. (Zentralbl. Bakt. *1903.* [I] **33**, 637.) *sp*

Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen.

Von J. König, A. Spieckermann und A. Olig.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit[26]) haben die Verf. die Zersetzungen, welche pflanzliche Nahrungsmittel unter Einwirkung von Bakterien erleiden, eingehend verfolgt, wobei als Versuchsmaterial mit 50 Proz. Wasser angefeuchtetes Baumwollsamenmehl diente, welches bei der einen Versuchsreihe in 5 cm dicker Schicht bis zu 90 Tagen der Luft ausgesetzt war. In einem zweiten Versuche wurde das angefeuchtete Mehl in ein Becherglas eingestampft und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, während in einer weiteren Versuchsreihe das angefeuchtete Baumwollsamenmehl in einer sauerstofffreien Atmosphäre aufbewahrt wurde. Nach den in bestimmten Zeitintervallen in den verschiedenen Proben Baumwollsamenmehl ausgeführten Untersuchungen zeigt das in dünner Schicht der Luft ausgesetzte Mehl nach Verlauf von einer Woche stark saure Reaktion und enthält vorwiegend zuckervergärende und indifferente Bakterien. Nach Verlauf von zwei Wochen war die Reaktion des Mehles eine neutrale; außer den genannten Arten treten an den Randteilen des Baumwollsamenmehles schon Proteïn zersetzende Bakterien auf. Nach 3 Wochen war die saure Reaktion des feuchten Mehles in eine alkalische umgeschlagen; Geruch nach Ammoniak machte sich bemerkbar, und von Bakterien herrschen jetzt die Proteïn zersetzenden Arten vor. Während die dem Typus Bacterium coli commune angehörenden zuckervergärenden, sowie die zu den fluoreszierenden Bakterien gehörigen indifferenten Arten aerob und anaerob gedeihen, erwiesen sich die Proteïn zersetzenden Bakterien als ausgesprochene aerobe Arten. Auch einige im Anfang der Zersetzung des feuchten Baumwollsamenmehles auftretende Kokkenarten sind im stande, Zucker zu vergären. Das der Luft ausgesetzte, in ein Becherglas eingestampfte feuchte Mehl verhält sich bezüglich des Bakterienwachstums und der Reaktion in den ersten Tagen wie die in dünner Schicht ausgebreitete Probe, nach längerer Aufbewahrung trat nur an der Oberfläche Fäulnis unter Ammoniakbildung ein, denn die unteren Schichten des Mehles zeigten stets noch saure Reaktion. In dem unter Ausschluß von Sauerstoff aufbewahrten feuchten Baumwollsamenmehle ließen sich selbst nach Monaten fast ausschließlich zuckervergärende Coli- und Kokkenarten nachweisen, und diese Probe zeigte nur saure Reaktion. Nach diesen Versuchen tritt in einem feucht gewordenen Baumwollsamenmehl zunächst eine Vergärung des Zuckers zu Gasen und Säuren ein, und die Säurebildung verhindert die eigentliche Fäulnis, d. h. die Entwickelung der Proteïn zersetzenden Bakterien. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. *1903.* **6**, 193, 241.) *st*

[26]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 278, 302.

Untersuchung über die Abtötung von Bakterien durch schwache, therapeutisch verwertbare Ströme.

Von K. B. Lehmann und Franz Zierler.

Durch 10—15 Minuten lange Einwirkung von Strömen von 3,5 M.-A. kann vollkommene Befreiung eines kleinen Flüssigkeitsvolumens oder des Nährbodens in Umgebung der Anode von sporenfreien Bakterien erreicht werden. Sporen werden nur dann vollständig abgetötet, wenn nur sehr kleine Mengen Nährboden, z. B. der Inhalt einer Zahnwurzel, vorliegen. Die Wirkung der Anode ist allein bedingt durch die aus dem Kochsalze des Nährbodens gebildeten Produkte Chlor und Salzsäure, wie schon Thiele und Wolff vermuteten. Dabei sind die gebildeten Chlormengen etwas stärker an der Wirkung beteiligt als die Salzsäure. In der Tat läßt sich die Wirkung genau nachahmen, wenn man dem Nährboden die entsprechenden Mengen Chlor und Salzsäure zusetzt. Ferner ließ sich zeigen, daß der Strom an der Anode wirkungslos ist, wenn durch Bleischwamm die Produkte im Entstehen gebunden werden. An der Kathode wirkt der Strom schwächer als an der Anode durch die gebildete Alkalimenge. Es ist wenig Aussicht vorhanden, die beobachteten Erscheinungen allgemein in der Medizin zu verwenden; in der Zahnheilkunde sind von Zierler erfolgreiche Versuche gemacht worden. (Arch. Hyg. *1903.* **46**, 221.) *sp*

Typhus und Fliegen. Vorläufige Mitteilung.

Von M. Ficker.

Fliegen aus einem Typhushause wurden mit Typhusbazillen behaftet gefunden. Mit solchen gefütterte Fliegen können noch 23 Tage nachher die Bazillen auf andere Objekte übertragen. Welches der Sitz der Bazillen bei der Fliege ist, und in welcher Art demgemäß die Übertragung zustande kommen kann, konnte noch nicht sicher erwiesen werden. (Arch. Hyg. *1903.* **46**, 274.) *sp*

Über die bakteriologische Erkennung des Typhus.

Von S. F. Orlowski.

Die Blutentnahme aus der Schultervene läßt sich leicht und für den Typhuskranken gefahrlos bewerkstelligen. Die Typhusbazillen finden sich in den meisten Fällen im Blut in großen Mengen schon am 6. Tage nach der Erkrankung. Wenn daher negative Resultate erhalten werden, so könnten diese häufig auf eine ungenügende Untersuchungsmethode zurückzuführen sein. Um positive Resultate zu erzielen, müssen 1,5—2 ccm Blut in 200 ccm Bouillon geimpft werden. Die Kulturen wachsen meist in 3 Tagen aus. (Russki Wratsch *1903.* **2**, 334.) *a*

Bemerkungen zu den „vermutlichen" Syphilisbazillen von Joseph und Piorkowski.

Von von Niessen.

Verf. findet die von den genannten Autoren beschriebenen Formen nach der Schilderung und schließlich auch durch direkten Vergleich eingesandter Präparate mit den von ihm schon früher beschriebenen, also den „wirklichen" Syphilisbazillen identisch. Einzelne Angaben und Widersprüche von Joseph und Piorkowski werden bemängelt. (Wiener med. Wochenschr. *1903.* **53**, 649, 717.) *sp*

Ein neuer pathogener Mikrobe, zur Gruppe der Diphtheriebazillen gehörig — Bacterium muris. Von E. Klein. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 488.)

Über die Lebensdauer von Typhusbazillen, die im Stuhle entleert wurden. Von E. Levy und H. Kayser. (Zentralbl. Bakt. *1903.* [I] **33**, 489.)

Über die Geißelfärbung. Von Gino de Rossi. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 572.)

Untersuchungen über die Virulenz der aus verschiedenen tuberkulösen Herden des Menschen reingezüchteten Tuberkelbazillen. Von E. Krompecher und K. Zimmermann. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 580.)

Die Differentialdiagnose des Typhusbazillus von Bacterium coli auf Grund der Säurebildung. Von A. Wolff. (Zentralbl. Bakt. *1903.* [I] **33**, 645.)

Über Färbbarkeit der Streptotricheen nach Methoden der Tuberkelbazillenfärbung. Von E. Fuchs. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 649.)

Ein Beitrag zur Kenntnis der Kapselbazillen. Von Milan Sachs. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 657.)

Weitere Untersuchungen über die Kleinsche tierpathogene Hefe. Von Erich Cohn. (Zentralbl. Bakteriol. *1903.* [I] **33**, 688.)

Beiträge zur Morphologie der pathogenen Bakterien. Cholerabazillus und Vibrio Metschnikoff. Von E. Saul. (D. med. Wochenschr. *1903.* **29**, 239.)

Bericht über das Vorkommen des Aussatzes Lepra, der Schlafkrankheit, der Beri-Beri usw. in Kamerun. Von Ziemann. (D. med. Wochenschr. *1903.* **29**, 250.)

Vorläufiger Bericht über das Vorkommen der Tsetse-Krankheit im Küstengebiete Kameruns. Von Ziemann. (D. med. Wochenschr. *1903.* **29**, 268.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Die Manganerz-Vorkommen im oberen Schwarzwald.

Von Josef Lowag.

Der südliche Schwarzwald besteht aus krystallinischem Schiefer, hauptsächlich Gneiß, und aus Granit. Zahlreiche Spalten durchziehen das Gebirge, welche sich infolge von Ausfüllungen mit verschiedenen Mineralien und Erzen zu Gangzügen entwickelt haben. Im jüngeren Granit finden sich Gänge mit Silber- und Kobalterzen, Schwerspat, Kupferkies, Kupferfahlerz, die zerstreuten Gänge im älteren Granit enthalten Schwerspat und Kupfererze, andere Roteisen- und Manganerze. Die Manganerze sind vorherrschend Manganit, Psilomelan und als Umwandlungsprodukt Pyrolusit; Wad kommt seltener vor. Das Auftreten der Manganerze reicht nur bis zu 20—25 m Teufe hinab. Die hauptsächlichsten Fundorte von Manganerzen im Schwarzwalde sind: die Grube Georg am Burgfelsen bei Wittichen, das Hochberger Revier bei Schilfach, beim Röthemerberg in Gremmelsbach bei Tryberg, die Bergebene bei Tryberg, der Schloßberg von Unterkirnach bei St. Georgen, Eisenbach bei Neustadt, am Sommersberg bei Schollach, bei Bubenbach im Eisenbacher Tal. Im Bergrevier Eisenbach und Wittichen sind Manganit und Pyrolusit die vorherrschenden Erzarten, bei Gremmelsbach und Unterkirnach Psilomelan. Die Bildung der Gangmassen führt Verf. auf thermale Tätigkeit zurück. Bergbau ist nicht mehr im Gange. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **61**, 146.) *u*

Zur Bildung des Graphites.

Von F. T.

Weinschenk hat zur Bestätigung der Richtigkeit seiner Auffassung über die Bildung der Graphitlagerstätten einige Beobachtungen mitgeteilt, die er an einem alten Hochofen, beim Abbruch desselben, gemacht hat. Im Inneren des Ofens hatte, wie fast immer, eine Verkohlung der Steine stattgefunden. Die Verkohlung begann in der oberen Schachthälfte bei einer Temperatur von etwa 500°, sie nahm nach unten hin zu. Das verkohlte Mauerwerk war stark zerklüftet, in diesen Klüften befanden sich Krystalle von Zinkoxyd, neben denen sich amorpher Kohlenstoff abgelagert hatte. Vom Rastanschluß abwärts traf man in den Steinfugen Tropfzink. Auf dem abgenutzten Rastmauerwerke befand sich ein schlackenähnlicher Steinansatz, zwischen beiden eine 4—10 cm starke Rußschicht. Im Boden fand man eine „Eisensau", in deren unterstem Teile Gänge, gefüllt mit Eisen und Stickstoffcyantitan, auftraten. In den Rissen der noch erhaltenen Steine am Boden wurde der Kohlenstoff als Graphit gefunden. Bis zum Rastanschluß herunter war nur amorpher Kohlenstoff vorhanden, in der Formebene und den tiefer gelegenen Partien tritt Graphit an Stelle des amorphen Kohlenstoffes, der in feinschuppiger Form mit glänzendem Strich in den Chamotten zur Ausbildung gekommen ist. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **51**, 191.) *u*

Kanadischer Graphit.

Von H. P. H. Brumell.

Amorpher Graphit findet sich in Neuschottland und Neubraunschweig als graphitischer Schiefer und Ton. Die bedeutendsten Lager finden sich in der Nähe von St. John, andere in Kings und Westmoreland County und bei Lochaber. In Ontario finden sich mehrere Lager von amorphem Graphit in Haliburton und Hastings County, dagegen kommen ausgedehnte Lager von amorphem Graphit zusammen mit krystallinischem bei Brougham, Renfrew County, vor. Das letztere Vorkommen wird technisch ausgebeutet. Die größten Lager krystallinischen Graphites finden sich im Ottawa- und Argenteuil-Distrikt, Quebec, kleinere Lager in Lanark, Leeds und Frontenac County, Ontario. Der Graphit kommt in Klumpen und eingesprengt vor, im ersteren Falle als Knollen im Kalk und Ausfüllung von Taschen und Adern, das eingesprengte Graphitvorkommen ist ein Sillimanit oder Gneiß, dessen Graphitgehalt bis zu 35 Proz. ansteigt. Solche Gneißbänder finden sich bei Buckingham und Lochaber, Ottawa County, mit Mächtigkeiten bis zu 6—7 m und einem Durchschnittsgehalte von 20 Proz. Graphit. Die Gewinnung geschieht auf nassem und trockenem Wege. Eine vollkommene Scheidung hat sich auf trockenem Wege bis jetzt nicht erzielen lassen; die pneumatischen Separatoren vermögen den Glimmer nicht zu entfernen. Die nassen Methoden geben ein besseres Ausbringen und eine höhere Konzentration. Einige vom Geological Survey in Kanada genommene Proben ergaben beim Buckingham-Graphit 99,675 und 97,626 Proz. Kohlenstoff für blätterigen bezw. stängeligen Graphit, für Grenville-Graphit 99,815 und 99,757 Proz.; Ticondera-Graphit, N. Y., hat 99,656 und 97,422 Proz., Ceylon 99,679 und 99,792 Proz. (Eng. and Mining Journ. *1903.* **75**, 485.) *u*

Der Einfluß des Nebengesteins auf die Gangfüllung. Von W. Harvey Weed. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **61**, 148.)

Naphtha und ihre Fundstellen. Von H. Winkel. (Berg- u. hüttenm. Ztg. *1903.* **62**, 181.)

Der vulkanische Ursprung von Naturgas und Petroleum. Von E. Coste. (Eng. and Mining Journ. *1903.* **75**, 439.)

12. Technologie.

Über das Phosphorsesquisulfid.

Von J. Mai und F. Schaffer.

Die Fabrikation des Phosphorsesquisulfides, welches jetzt ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Zündhölzchen findet, geschieht in der Weise, daß roter Phosphor und Schwefel mit einem leichten Überschusse des letzteren gemischt und hierauf unter Kohlensäure langsam bis auf 330° erwärmt werden. Wird weniger hoch erwärmt, so läßt sich die abgekühlte Masse nur schwer oder gar nicht mahlen, da sie an der Luft eine weiche Konsistenz annimmt. Wenngleich im roten Phosphor meistens Spuren der gelben Modifikation nachgewiesenn werden können, so glaubten doch die Fabrikanten, es sei unmöglich, daß bei dem angegebenen Verfahren überhaupt gelber Phosphor bestehen bleiben, und noch viel weniger, daß sich solcher wieder bilden könne. Die Verf. haben hierüber nun verschiedentlich Untersuchungen angestellt und u. a. gezeigt, daß bei 6-stünd. Destillieren eine kleine Menge (etwa 0,08 Proz.) Phosphor aus dem Sulfid zurückgebildet wird. Bei der großen Giftigkeit des Phosphors ist aber auch diese geringe Menge zu berücksichtigen. Für den Fabrikanten ergibt sich hieraus, daß ein zu hohes Erhitzen bei der Darstellung unbedingt vermieden werden soll. Tatsächlich fanden die Verf. auch in Proben, von denen Fabrikant angab, daß sie höher als gewöhnlich (über 340°) erhitzt worden seien, unzweifelhaft freien Phosphor vor. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 870.) *β*

Zinkweißverfahren von Ellershausen und Western.

Von Edward Walker.

Das vorstehende Verfahren will Zinkweiß direkt aus Zinkblende gewinnen, indem man erst Zinksulfat herstellt und mit Ammoniak fällt. Die Hauptschwierigkeiten des Verfahrens sind der Kostenpunkt des Ammoniaks und das Lösen von Eisen durch die Schwefelsäure. Ellershausen und Western rösten Zinkblende ab, so daß ein Gemisch von Oxyd und Sulfat entsteht, sie behandeln dieses Gemisch mit einer sauren Ammoniumsulfatlösung, wodurch das Zinkoxyd in Sulfat verwandelt wird und ein Zinksulfat-Ammoniumsulfat-Doppelsalz entsteht. Die Doppelsalzlösung wird mit Ammoniak zersetzt, es bildet sich Ammoniumsulfat und Zinkhydroxyd, welches in einer Filterpresse ausgewaschen und geglüht wird. Ein Teil des Ammoniumsulfates geht in den Prozeß zurück, aus einem anderen Teile wird mit Kalk Ammoniak regeneriert. Das saure Ammoniumsulfat soll nun die Eigenschaft haben, das Eisen fast nicht zu lösen. Um jedoch das Zinkweiß zu Malerfarbe verwenden zu können, muß auch das wenige Eisen aus der Lösung entfernt werden, was mit Kalk bezw. Chlorkalk geschieht. In bezug auf die anderen Verunreinigungen wird angegeben, daß Bleisulfat so gut wie unlöslich in dem Lösungsmittel ist, Kupfer fällt mit dem Eisen aus, und Cadmium wird durch Zinkstaub niedergeschlagen. Es wird als wahrscheinlich hingestellt, daß man mit dem Verfahren auch pyrithaltige Blende werde auf Zinkoxyd verarbeiten, bezw. das so gewonnene rohe Zinkoxyd zur Verhüttung geben können. Die Umsetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + aq = 2(NH_4)HSO_4 + aq.$$
$$2(NH_4)HSO_4 + ZnO + aq = ZnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + aq.$$
$$ZnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 + aq = Zn(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + aq.$$
$$(NH_4)_2SO_4 + aq + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2NH_3 + aq.$$

Der Prozeß wird in einer Versuchsanlage bei London ausgeführt. Die Ammoniakverluste sollen gering sein. (Eng. and Min. Journ. *1903.* **75**, 399.) *u*

Saftreinigungsverfahren.

Von Lehmkuhl.

Verf. beruft sich auf die früheren Veröffentlichungen über sein Verfahren (Benutzung schwefelsaurer Tonerde betreffend) und führt die Resultate der Fabriken Melno und Amougies an, die diese in jeder Hinsicht voll bestätigten. (Sucr. Belge *1903.* **31**, 344.)

Berkefeld in Döbeln, der zuerst nach diesem Verfahren arbeitete, behauptet, durch Anwendung kleiner Mengen schwefliger Säure noch bessere, mindestens aber ebenso gute Resultate erzielt zu haben; neuerdings hat sich Lehmkuhl die Benutzung dieser Säure ebenfalls patentieren lassen. *λ*

Das Silicatverfahren.

Von Harm.

Verf. empfiehlt sein Verfahren, die Dünnsäfte über „Silicat" zu filtrieren, wobei das Kali absorbiert werden und eine an Kali sehr arme, fast keine Melasse ergebende, leicht zu trocknende oder auf weiße Ware zu verarbeitende Füllmasse entstehen soll. (Centralbl. Zuckerind. *1903.* **11**, 709.)

Man wird gut tun, die Resultate des angekündigten Großbetriebes abzuwarten. *λ*

Verhalten reiner und unreiner Zuckerlösungen bei wiederholtem Eindicken.

Von Claaßen.

Die Versuche wurden in einem Laboratoriumsapparate ausgeführt mit Heizdampf von 144° und unter gewöhnlichem Drucke, so daß die Temperatur schließlich auf 120—130° stieg; die Lösungen, die 25 Proz., bei Melasse 20 Proz. Wassergehalt zeigten, wurden 5 bis 6 mal eingedampft (unter stets wieder gleichen Verhältnissen). Es ergab sich, daß das Eindicken (besonders das wiederholte) sehr konzentrierter Lösungen ein verhältnismäßig hohes Temperaturgefälle erfordert, das

bis 10 mal größer sein muß als das für Wasser oder gleichkonzentrierte Salzlösungen, und beim ersten bezw. wiederholten Verkochen beträgt: für Füllmassen 20—22 bezw. 27°, für Melassen 16—17 bezw. 22—23°, für Abläufe vom Erstprodukt 23—25 bezw. 28—29°. Es ist auffällig, daß die Abläufe am schwierigsten verkochen; bei den Melassen wirkt vielleicht der hohe Salzgehalt begünstigend, bei den Abläufen kann aber der Nichtzucker nicht wohl als solcher allein die Schuld tragen, vielmehr sind vermutlich spezifische Verbindungen zwischen Nichtzucker, Zucker und dessen Zersetzungsprodukten vorhanden; letztere machten sich deutlich bemerkbar beim Verkochen vieler neutraler (weniger bei dem genügend alkalischer) Zuckerlösungen. Durch chemische Analyse sind entsprechende Veränderungen nicht oder kaum nachweisbar, ebenso wenig durch Bestimmung der Viskosität, die zuweilen sogar abnimmt. Durch Verdünnen der Sirupe und Behandeln mit Kalk, Kohlensäure und schwefliger Säure konnte eine Verbesserung, wie sie viele Praktiker annehmen, nicht erzielt werden. (Ztschr. Zuckerind. *1903.* **53**, 333.) λ

Bakterien in der Rohzucker-Fabrikation.

Von Raschkowitch.

Die Versuche des Verf. beweisen, daß Bakterien nur in Säften von niedriger Temperatur gefunden werden, daß sie aber fast sofort gänzlich verschwinden, sobald die Säfte auf 70—80° angeheizt und erhalten werden; bei 70—80° sind die Säfte als steril anzusehen. (Centralbl. Zuckerind. *1903.* **11**, 656.)

Diese Ergebnisse bestätigen die Angaben Claaßens, nach denen die Befunde von Schöne auf unzureichender Probenahme beruhen, und entgegen Schöne und Abraham von unbestimmbaren Diffusionsverlusten durch Mikroorganismen bei normalem Betriebe nicht die Rede sein kann. λ

Biologische Zuckerverluste.

Von Abraham.

Verf. hält seine Angaben über Zuckerzersetzung durch Mikroben in der Diffusionsbatterie aufrecht und polemisiert gegen Claaßen, dem er Voreiligkeit und Inkonsequenz vorwerfen zu müssen glaubt. (Centralbl. Zuckerind. *1903.* **11**, 707.) λ

Über Claaßens Verfahren.

Von Schnell.

Verf. beschreibt genau Führung und Kontrolle dieser Arbeitsweise, durch die bewiesen ist, daß man Sirupe von 76—79° wahrer Reinheit bei 24—28 Std. Kochdauer und 120—144 Std. Rührdauer bis auf den Melasse-Quotienten auskrystallisieren lassen kann. (Centralbl. Zuckerind. *1903.* **11**, 654.) λ

Das Separationsverfahren Steffens.

Von Ehrhardt.

Verf. hält es für unrationell, Massen künstlich und mit hohen Kosten zu entzuckern, die, wie der 1. Ablauf (Grünsirup) von der Rohzuckerfüllmasse, nur der Eindampfung bedürfen, um weiteren Zucker zu ergeben; er rät daher, vorerst die bewährten alten Methoden beizubehalten, sie jedoch durch neue Verbesserungen zu ergänzen, z. B. durch Rühren mit Luft, das beinahe keine Neuanschaffungen erfordert. (Centralbl. Zuckerind. *1903.* **11**, 707.) λ

Verarbeitungskosten und Verwertung der Rüben.

Von Glanz.

Verf. hat seine sehr mühevollen und dankenswerten Berechnungen auch für das Jahr 1901/2 fortgesetzt, da aber nur 33 von den bestehenden fast 400 Fabriken in Betracht gezogen werden konnten, so ist eine Verallgemeinerung der Ergebnisse kaum zulässig. (Ztschr. Zuckerind. *1903.* **53**, 119.) λ

Trocknen von Frostrüben.

Von Buhre.

Wie Schulz, so hat auch Verf. in dieser Hinsicht gute Erfahrungen gemacht und kann das Trocknen von Frostrüben und von Rüben überhaupt zu Futterzwecken nur bestens empfehlen. (D. Zuckerind. *1903.* **28**, 649.) λ

Rübenzuckerindustrie in Nordamerika.

Von Saylor.

Verf. glaubt, daß trotz der an sich in jeder Hinsicht günstigen Verhältnisse eine rasche und weitgehende Entwickelung, auch nur im bisherigen Maßstabe, infolge der Schwierigkeiten der Rübenkultur nicht zu erwarten ist. (D. Zuckerind. *1903.* **28**, 631.)

In der Kampagne 1902/03 erzeugten angeblich 44 Fabriken aus etwa 19 Mill. dz Rüben etwa 2 220 000 dz Zucker, größtenteils Krystallzucker. λ

13. Farben- und Färberei-Technik.

Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum gefärbter organischer Verbindungen.

Von J. Formánek.

Die Absorption bestimmter Lichtstrahlen durch Lösungen gefärbter organischer Verbindungen hängt von gewissen Verhältnissen ab und wird bedingt: 1. Durch Vereinigung bestimmter Atomgruppen mit gewissen organischen Gruppen. Die Absorption erregenden Gruppen sind hauptsächlich CH_4NR_2 und C_6H_4OH, wo R Wasserstoff, Alkyle, Alkylbenzole oder Phenyle bedeutet. Die Beschaffenheit der Absorption, sowie die Zahl der Absorptionsstreifen ist abhängig von der Zahl der Absorption erregenden Gruppen und von den Eigenschaften gewisser Radikale (Alkyle, Alkylbenzole, Phenyle), welche in diese Gruppen eintreten. 2. Ferner wird die Absorption bewirkt durch eine weitere Verkettung der Benzolkerne, wobei ein neuer 6-gliedriger Ring entsteht. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie *1903.* **2**, 137, 149.) ϰ

Beständigkeit von Diazolösungen.

Von J. C. Cain und F. Nicoll.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoverbindungen wurde bei verschiedenen Temperaturen an der Menge des sich entwickelnden Stickstoffs gemessen, und es ergab sich bei einer Anzahl salzsaurer Diazoverbindungen, daß sie sich in Übereinstimmung mit dem Gesetze der unimolekularen Reaktionen zersetzen, d. h. wenn A der gesamte und x der in der Zeiteinheit t entwickelte Stickstoff ist, so ist $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x} = C$ (Konstante). Bei α- und β-Naphthylamin hört die Regelmäßigkeit auf, wenn 33 bezw. 50 Proz. sich zersetzt haben, indem der Rest der Diazoverbindung sich allmählich mit dem entstehenden Naphthol zu einem Azofarbstoffe verbindet und so Störungen eintreten. Bei den Diaminen folgt die Zersetzung keinem einfachen Gesetze, indem die Konstante allmählich abnimmt, so daß man nur einen allgemeinen Überblick erhält. Man kann die Diazokörper in folgender absteigender Reihe ihrer Beständigkeit ordnen: Diazoverbindungen des Dianisidins, *m*-Nitranilins, *p*-Nitranilins, Benzidins, α-Naphthylamins, Tolidins, β-Naphthylamins. Bei Diazobenzolchlorid soll ein Zusatz von Natriumacetat die Zersetzung nicht beschleunigen *(was der praktischen Erfahrung widerspricht. D. Ref.)*. Nach Feststellung der Konstanten würde man berechnen können, wie weit sich eine Diazolösung zersetzt hat, was in der Färberei und Druckerei zuweilen von Wert ist. (Journ. Soc. Dyers and Colour. *1903.* **19**, 102.) ϰ

Oxydierende Eigenschaften der Mischungen von Chromsäure mit verschiedenen anderen Säuren.

Von G. Rossel.

Um Indigo schnell und vollständig mit einer Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure zu ätzen, muß man zum Bade Oxalsäure zusetzen. Bei der Prüfung, ob diese Reaktion dem Indigo eigentümlich sei, zeigte sich, daß Cellulose durch dieses Oxydationsgemisch in Oxycellulose verwandelt wird und Indanthren dadurch ebenso wie durch andere Oxydationsmittel nach grün und gelbgrün verändert wird. (Rev. gén. mat. color. *1903.* **7**, 100.)

Vergl. hierzu die Mitteilungen von M. Prud'homme über die Reaktion von Oxalsäure auf Chromsäure und die dabei stattfindende Bildung von Ozon[27]). ϰ

Titansalze als Beizen für Seidenfärberei.

Von G. H. Hurst.

Titansalze werden wesentlich schneller als Aluminium- oder Chromsalze von der Seide aufgenommen und wirken als Beizen für Beizenfarbstoffe und zur nachträglichen Fixierung der sogen. Chromentwickelungs- oder Nachchromierungsfarbstoffe, wie Anthracengelb C, Anthracensäurebraun, Säurealizarinblau und -rot, Alizarinsapphirol. Die Farben sind sehr waschecht, und der Glanz der Seide leidet nicht durch das Beizen. Untersucht wurden Titantannooxalat, Titannatriumsulfat, Titankaliumoxalat und Titanchlorür, welche mittels Calciumacetates oder Natriumphosphates fixiert wurden. Mit Titantannooxalat (von P. Spence & Sons-Manchester) wurde ein volles, sehr seifen- und lichtechtes Gelb erhalten. (Journ. Soc. Dyers and Colour. *1903.* **19**, 105.) ϰ

Studie über die Flecken, welche sich von selbst auf Seidenstoffen bilden und diese zerstören.

Von Ch. Marnas.

In einer Seidenstoffprobe, welche in einem Schreibhefte aufbewahrt war, zeigten sich die in neuerer Zeit wiederholt besprochenen Flecken, und zwar genau den Zügen der Tintenschrift folgend, mit denen sie in Berührung war. Infolgedessen wurde die Wirkung der Schrift mit 6 Tinten verschiedener Herkunft untersucht, und 5 von diesen griffen die Seide in bekannter Weise an, nur eine Probe (Stephens' blue black writing fluid) ließ sie unverändert. Letztere enthielt keine Chlorverbindungen; dagegen waren solche in den 5 anderen Proben nachzuweisen, wodurch P. Sisleys Beobachtung von der Schädlichkeit der Chloride[28]) eine Bestätigung findet. (Rev. gén. mat. color. *1903.* **7**, 97.) ϰ

Über ein einfaches Verfahren, um chargierter Seide die erschwerenden Bestandteile zu entziehen.

Von A. Müller.

Um zu hoch beschwerte Seide im Gewichte zu erleichtern, kann man durch Kochen in Seife höchstens 10—12 Proz. Erschwerung „herunterreißen", schädigt aber die Seide selbst dadurch sehr bedeutend.

[27]) Chem.-Ztg. *1903.* **27**, 352, 362.
[28]) Chem.-Ztg. *1902.* **26**, 319; *1903.* **27**, 91.

Nach Versuchen von H. Zell kann man dagegen durch Flußsäure, und ferner auch durch Oxalsäure die Beschwerung leicht abziehen, und der Faden nimmt dabei an Festigkeit zu. Ja sogar total morsch gewordene, erschwerte Seide wird durch das Abziehen wieder kräftig und elastisch und kann aufs neue erschwert oder gefärbt werden. Man netzt die Seide, zieht sie kurze Zeit in stark verdünnter (0,4—1-proz.) Flußsäure oder in einer kalten, gesättigten Lösung von Oxalsäure um, wäscht und aviviert. Je nach Stärke der Flußsäure und Zeitdauer der Behandlung kann man mehr oder weniger Erschwerung abziehen. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie *1903*. **2**, 160.) *x*

Über die Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos. Von W. P. Jorissen und L. Th. Reicher. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie *1903*. **2**, 157.)

Über die Synthese von Indigo aus Thiocarbanilid. Von T. Sandmeyer. Verf. behandelt die Entwickelungsgeschichte der Sandmeyer-Geigyschen Indigo-Synthese. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie *1903*. **2**, 129.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Verfahren zum Ausgleichen der Temperatur heißer Gase.

Von Walter Daelen.

Verf. teilt die Ergebnisse mit, welche in England mit den von Gjers und Harrison konstruierten Ausgleichapparaten erzielt wurden. Die Ausgleicher sind Apparate von der Gestalt der Cowper-Apparate, die zwischen diesen und dem Hochofen eingeschaltet sind. Eine Reihe Kurven-Tafeln zeigt die Temperaturkurven des aus den Winderhitzern kommenden Windes beim Eintritt in den Ausgleicher, ferner die Temperaturkurven desselben Windes beim Austritt des Windes aus dem Ausgleicher. Man erkennt in den Aufzeichnungen sofort die große Stetigkeit der Temperatur bei den aus dem Ausgleicher kommenden Gasen, die nur unterbrochen wird, wenn der Wind zum Schließen des Abstichs oder zum Auswechseln einer Düse abgestellt ist. Da die Vermeidung von bedeutenden Temperaturschwankungen für den Gang des Hochofens von großem Wert ist, so übertrifft die Verwendung dieser sehr vollkommenen Ausgleicher, welche fast gar keine Reparaturkosten verursachen, das in Amerika angewandte Verfahren, den Wind gleichmäßig, event. unter Zutritt kalter Luft, auf einem Minimum zu halten, ganz wesentlich. (Stahl u. Eisen *1903*. **23**, 449.) *u*

Zersetzung des Kohlenoxydgases im Wärmespeicher des Martinofens.

Von Franz Würtenberger.

Bei den ersten Martinöfen wurde das Betriebsgas in langen Blechleitungen dem Martinofen zugeführt; als man später die Gaserzeuger in die Nähe der Öfen stellte, zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß Gas im Wärmespeicher verschwand, d. h. daß eine Zersetzung des Kohlenoxydes im Betriebsgase eintrat. Verf. teilt die Resultate der Untersuchungen, die auf einem Martinwerke in Sestri Ponente vorgenommen wurden, mit; der Unterschied zwischen den Gasen der Leitung und dem Wärmespeicher war erheblich, indem etwa 22 Proz. des Kohlenoxydes durch Zersetzung verloren gingen. Zur Regelung der Abhitze legte man vom Ventilkasten der Siemensklappe ab einen besonderen Essenkanal an, durch den die Erwärmung der Gaskammer besser reguliert werden konnte. Hiermit konnte man die Temperatur in der Gaskammer auf 1000—1050° halten; der Erfolg war jedoch noch nicht vollständig, da immer noch etwa 12 Proz. Kohlenoxyd zersetzt wurden. Die Zersetzung verläuft nach der Formel $2\,CO = CO_2 + C$, was durch die Ablagerung von Kohlenstoff bestätigt wurde. Die Umsetzung des Kohlenoxyds tritt erst dann ein, wenn der Gasdruck vollständig aufgehört hat und bereits ein Vakuum durch den Kaminzug entsteht. Auch das Methan erlitt bis zu einem bedeutenden Grade eine Zersetzung, was mit den mit methanreichem Naturgas gemachten Erfahrungen übereinstimmt. Bei neueren Ofenkonstruktionen wird der obengenannte Übelstand vermieden oder eingeschränkt, dadurch, daß die langen engen Gaszüge nur wenig Abhitze in die Gaskammer treten lassen, und daß bei den jetzt angewandten Gaserzeugern hohe Gasdrucke benutzt werden. Verf. führt noch einige Fälle an, z. B. beim Vorwärmen eines neuen Ofens, wo die gleiche Zerlegung des Kohlenoxyds vor sich geht. (Stahl u. Eisen *1903*. **23**, 448.) *u*

Vergleichende Untersuchungen von Schweißeisen und Flußeisen auf Widerstand gegen Rosten.

Rudeloff hat auf Veranlassung des Berg- und Hüttenmännischen Vereins an Blechen (Grob- und Feinblechen) verschiedenen Materials Verrostungsproben in trockener Luft, Witterung, Rauchgasen, Hochofengasen, Grubengasen und Meerwasser vorgenommen. Die Proben wurden angestellt an Schweißeisen aus Koksroheisen (geschweißte und direkt aus Luppen gewalzte Bleche), Thomaseisen und basischem Martineisen. Thomaseisen hielt sich an der Luft am besten, unter den Witterungseinflüssen am schlechtesten. Im Meerwasser rostete Thomas- und Siemens-Martinflußeisen stärker als die Schweißeisensorten. Zinküberzug schützt, aber auch nicht vollkommen, gegen das Rosten. Verkupferung ist kein nennenswerter Rostschutz, namentlich gegen Rauchgase bewährte sie sich schlecht. Den besten Rostschutz bildet ein Mennigeanstrich. Weiter sind verglichen die Gewichtsverluste, Zugfestigkeit, Biegsamkeit vor und nach dem Angriff; ferner die Wirkung des Mennigeanstrichs, des Verzinkens und des Verkupferns gegen die Einwirkung der verschiedenen Agentien. (Stahl u. Eisen *1903*. **23**, 384.) *u*

Die Verwertung der Hochofenschlacke zu Eisen-Portlandzement.

Von Jantzen.

Die Schlacken des Eisenhochofens sind Kalk-Tonerde-Silicate; sie fallen mit ziemlicher Gleichartigkeit in der chemischen Zusammensetzung, wenn dieselben Eisenerze verhüttet werden. Als Grenzwerte der Zusammensetzung können gelten: Kalk 44—52, Kieselsäure 27—35, Tonerde und Eisenoxyd 8—20, Magnesia 0,5—5 und Schwefelsäure 1,1 bis 3 Proz. Die sauren Schlacken sind volumbeständig und hart, die basischen nur dann, wenn der Kalkgehalt eine gewisse Grenze nach oben nicht überschreitet. Durch Einleiten in Wasser erhält man aus der Schlacke einen scharfen Sand, den Schlackensand. Hochofenschlacken finden Verwendung als Chaussierungsmaterial, als Füllstoff bei Betonarbeiten, als Mauersand für Mörtelbereitung; weit größere Mengen jedoch finden Verwendung zu Mörtelstoffen, besonders zu Portlandzement, und zwar sind das die granulierten basischen Hochofenschlacken. Die ersten aus Hochofenschlacke und Kalk unter Pressen erzeugten Schlackensteine stellte 1865 F. Lürmann her. Aus der Erkenntnis, daß basische Schlacken durch Granulierung die Fähigkeit erlangen, mit Kalk hydraulisch zu erhärten, entwickelte sich Anfang der 80er Jahre die Fabrikation des Schlackenzementes, die bei uns jedoch nicht recht heimisch geworden ist. Die weiteren Bestrebungen gingen deshalb dahin, ein dem Portlandzemente ebenbürtiges Produkt zu erzeugen. Die Zusammensetzung des Portlandzementes schwankt zwischen: Kalk 58—65,5, Magnesia 1—3, Kieselsäure 20—26,5, Tonerde und Eisenoxyd 6—14 und Schwefelsäure 0,3—2,4 Proz. Demnach ist nur der Kalkgehalt im Portlandzement höher als der der Schlacke, d. h. das Verhältnis der Basen zu den Säuren ist anders; man kann die Hochofenschlacke als kalkarmen Portlandzement ansehen. Beim Hochofenbetriebe ist es nun nicht zu erreichen, direkt eine Schlacke von der Zusammensetzung des Portlandzementes zu erzeugen. Man nahm dann die Schlacke nicht nur als Rohstoff, sondern auch als Zuschlag zum Portlandzemente. Jetzt bestehen in Deutschland, Luxemburg und Lothringen 10—11 Werke, welche jährlich $1^3/_4$ Mill. Normalfaß zu 170 kg liefern. Verf. beschreibt dann den Arbeitsgang zur Erzeugung von Eisen-Portlandzement und zeigt an der Hand von Belegen, daß der Eisen-Portlandzement in bezug auf Volumbeständigkeit, Feinheit der Mahlung, Zug- und Druckfestigkeit den Normen zur Prüfung von Portlandzement vollständig genügt bezw. die Anforderungen übertrifft. Die Herstellung geschieht nach wissenschaftlichen Grundsätzen; sie ist einfacher und billiger als die des Portlandzementes. (Stahl u. Eisen *1903*. **23**, 361.) *u*

Ofenweite im Verhältnis zum Durchsatzquantum bei Kupferstein-Öfen.

Von Randolf van Liew.

Verf. wünscht, daß von den Leitern größerer Kupferhütten weniger als bisher mit Angaben über Ofenabmessungen, Betrieb usw. zurückgehalten wird, damit z. B. die beste Ofenweite auf mehr wissenschaftlicher Basis festgesetzt werden könnte zur Erzeugung der größten Durchsatzmengen mit den geringsten Kosten. Verf. führt aus, daß die Ofenlänge (Rachette-Ofenform) für das Durchsatzquantum unwesentlich sei. Die ihm bekannten Öfen haben in der Formebene innen Weiten von 88—140 cm; er selbst hat an zwei Öfen von 110 × 250 cm und 140 × 450 cm mit denselben Erzen Versuche angestellt. Der kleinere Ofen setzte in 24 Std. (ohne Koks) 215 t, der größere durchschnittlich 420 t durch. Auf den Quadratfuß Formebene kamen im ersten Falle 7,06 t, im anderen nur 6,0 t Durchsatz, dabei brauchte letzterer einen um die Hälfte stärker gepreßten Wind und 10 Proz. mehr Brennstoff. Der Ofen der Tennessee Copper Co. mit 140 × 450 cm Fläche in der Formebene setzte 495 t, d. i. 7,07 t auf 1 Quadratfuß, sieben Tage 615 t, d. i. 8,8 t auf 1 Quadratfuß, im Maximum sogar 9,4 t durch. Ein Ofen in Greenwood, der nur 105 cm Weite hatte, leistete durchschnittlich 380 t im Tage oder 8,7 t auf den Quadratfuß, im besten Monat 9,8 t, an einem einzelnen Tage sogar 10,5 t. Verf. hat dann einen kleinen Ofen mit 88 × 306 cm Fläche fünf Tage mit Dominion-Erzen betrieben und dabei an den beiden ersten Tagen 8,6 t, am dritten Tage 9,56 t, am vierten 10,84 t und am fünften sogar 11,25 t auf 1 Quadratfuß Fläche durchgesetzt. Verf. bespricht dabei noch die Verhältnisse der Schlacken usw. und den Einfluß des Chargierens mit der Hand und durch mechanische Mittel auf Kosten und Koksverbrauch. (Eng. and Mining Journ. *1903*. **75**, 442.) *u*

Flußeisenerzeugung auf direktem Wege. Von Carl Otto. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903*. **51**, 128.)

Eisenerzbriquettieren und -rösten zu Pitkäranta. Von Magnusson. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903*. **51**, 180.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Der Übergang eines elektrischen Stromes von einem Körper zu einem anderen.

Von Th. Sundorph.

Wenn ein elektrischer Strom von einem Körper zu einem anderen übergeht und die Körper einander nur schwach berühren, so entsteht an der Berührungsstelle ein sogenannter Übergangswiderstand. Wenn die Körper sich nur in einem einzigen Punkte berühren, scheint es, als ob der Widerstand an dem Berührungspunkte stark wächst, wenn die Stromstärke abnimmt. Dieser scheinbare Übergangswiderstand scheint von folgenden Faktoren abhängig zu sein: von einer elektromotorischen Gegenkraft, von dem Widerstande in einer dünnen Schicht Metalloxyd und verdichteten Wasserdampf, von dem Drucke zwischen den Körpern, sowie von der „Präparierung" der Oberfläche, welche die Stromveränderung hervorruft. Schließlich hat Verf. folgende Versuche angestellt, indem gleichzeitig der Berührungspunkt unter dem Mikroskope beobachtet wurde, um zu untersuchen, ob die einander berührenden Körper voneinander entfernt werden konnten, ohne gleichzeitig dadurch den Strom zu unterbrechen. Oberhalb einer horizontalen, fest liegenden Metallplatte wurde eine kurze, dünne (1 mm) Metallstange in der Weise angebracht, daß sie mittels einer Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden konnte. Es zeigt sich nun, daß, wenn die Stange etwas von der Platte entfernt wurde, der Strom nicht unterbrochen wurde, sondern daß sich eine Brücke zwischen den Metallen bildete, deren größter Durchmesser und Länge 0,025 mm bezw. 0,1 mm war. Die Stromstärke betrug ungefähr 2 A. Bei den Versuchen wurden folgende Metalle verwendet: Gold, Platin, Silber, Eisen, Kupfer, Aluminium, Magnesium, Zink, Nickel, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Cadmium. Diese Brücke zeigte sich unter dem Mikroskope immer in Bewegung und bildet oft ganz eigentümliche Formen, ganz nach den verwendeten Metallen. Die Brücke bestand entweder aus geschmolzenem Metalle, nicht geschmolzenem Metalle oder Metalloxyden, war bisweilen glühend, bisweilen ganz dunkel, bisweilen konnte man wechselweise bei demselben Metalle alle drei Kategorien beobachten. Wenn die Stange und die Platte aus verschiedenen Metallen bestanden, spielte die Stromrichtung eine entscheidende Rolle; wenn z. B. die Stange aus Silber, die Platte aus Kupfer genommen wurde, wurde keine Brücke gebildet, wenn das Umgekehrte der Fall war, entstand eine schöne Brücke. Ging der Strom von Blei nach Kupfer, so wurde die Brücke 5 mal länger, als wenn der Strom von Kupfer nach Blei geleitet wurde. Zwischen Aluminium und Zink kann eine Brücke nicht entstehen, obwohl beide Metalle, jedes für sich, sehr wohl Brücken bilden können. Die kleinen Metallpartikel werden hauptsächlich in der positiven Stromrichtung geführt. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger *1903*, 3.) *h*

Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströme.

Von R. Ruer.

Die vom Verf. angestellten Versuche haben ergeben, daß Platin durch Wechselstrom allein in verdünnter Schwefelsäure nicht aufgelöst wird, daß dies aber geschieht, wenn dem Elektrolyten ein Oxydationsmittel zugefügt wird, oder wenn die Wechselstrom-Elektroden gleichzeitig anodisch mittels Gleichstromes polarisiert werden. Die meisten Elektrolyte verhalten sich wie die verdünnte Schwefelsäure, nur in solchen, deren eines Ion große Neigung hat, mit Platin komplexe Ionen zu bilden, löst ein Wechselstrom es auch ohne Gegenwart von Oxydationsmitteln auf. Verf. glaubt, diese Wirkungen des Wechselstromes durch Bildung einer äußerst dünnen Oxydschicht auf dem Platin erklären zu sollen, und stützt seine Ansicht namentlich auch darauf, daß passives Eisen gegen den Wechselstrom ein ganz ähnliches Verhalten wie Platin zeigt. (Ztschr. Elektrochem. *1903*. **9**, 235.) *d*

Die Verarbeitung der Anodenschlämme in Amerika.

Von G. Kroupa.

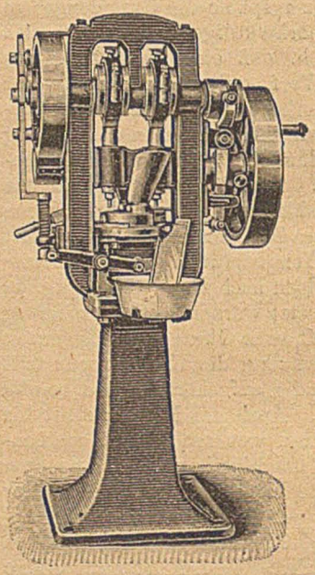
Die größte elektrolytische Kupferraffinerie ist die Anlage der Raritan Copper Works, N. J., welche täglich 272 t Elektrolytkupfer, 311 kg Silber und 5,2 kg Gold liefert. Im Durchschnitt halten die Schlämme 50—75 Proz. Silber, 0,014—0,686 Proz. Gold und 10—40 Proz. Kupfer. Letzteres ist als Metall, Oxyd, Sulfid und Sulfat vorhanden. Ist auf dem Werke eine Anlage zur Entsilberung des Werkbleies vorhanden, so werden die Anodenschlämme auf dem Treibherde in das Werkblei eingetränkt. Auf anderen Werken werden die Anodenschlämme in einer Zentrifuge geschleudert, die feinen Schlämme gehen durch die Maschen des Siebes, etwa 10 Proz. Kupferreste bleiben in der Zentrifuge, sie werden wieder beim Anodengießen zugesetzt. Die feinen Schlämme werden in Kästen, die mit Blei ausgefüttert sind, mit Schwefelsäure (66° Bé.) und Luft gekocht, wobei der größte Teil des Kupfers, $^2/_3$ des Arsens, alles Eisen und Wismut in Lösung gehen. Die nach dem Absetzen abgeheberte Lauge wird auf Kupfervitriol verarbeitet. Der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgekocht, die entstandene Silbersulfatlösung mit kupferhaltigen Scheiderückständen versetzt, bis kein Silber mehr ausfällt. Das ausgewaschene Silber wird getrocknet und mit Sand und Ätznatron im Flammofen eingeschmolzen. Die erhaltenen Silberbarren sind 950 bis 960 fein, sie enthalten noch 10—20 Tausendteile Gold, wovon sie durch den Schwefelsäure-Scheideprozeß befreit werden. Die beim Einschmelzen des Silbers erhaltenen Schlacken werden auf trockenem Wege verarbeitet, teilweise auch mit den Schlacken des Anodenofens zusammen verschmolzen. Auf den Raritan Copper Works geschieht die Verarbeitung der Anodenschlämme ganz ähnlich, nur die Einrichtung der Anlage ist eine andere. Die Schlämme werden durch einen Kanal am Boden der Bäder entfernt, gesiebt, die feineren Teile mit Schwefelsäure behandelt, die Lauge ebenfalls auf Kupfervitriol verarbeitet. Die getrockneten Schlämme mit 40—50 Proz. Silber werden in kleinen mit Wassermänteln versehenen Treiböfen eingeschmolzen und abgetrieben. Die Gold- und Silberscheidung geschieht ebenfalls durch Schwefelsäure, Silber wird mit Kupfer gefällt, die resultierenden Barren haben einen Feingehalt von 985—990 Tausendteilen. Verf. macht dann noch Mitteilungen über die Zusammensetzung der Anoden und die Konzentration der Verunreinigungen in den Anodenschlämmen nach Angaben Edw. Kellers. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903*. **51**, 173.) *u*

Fortschritte in der elektrolytischen Kupfer-Raffination. Von Titus Ulke. (Eng. and Mining Journ. *1903*. **75**, 408.)

17. Gewerbliche Mitteilungen.

Automatische Zwillings-Komprimiermaschine „Ideal".

Das Komprimieren pulver- und körnerförmiger Materialien in Tabletten, Würfeln, Kugeln, Blöcken usw. hat in den letzten Jahren einen bedeutenden Aufschwung genommen. Nicht nur die Vorzüge der durch Preßdruck hergestellten Tabletten usw., in der Hauptsache ihr gefälliges, elegantes Aussehen und ihre exakte Gleichmäßigkeit, ihr geringes Volumen und ihre bequeme Verpackung, sowie die größere Haltbarkeit, sondern vornehmlich die Vorteile, Vereinfachung und Verbilligung in der Fabrikation, haben viele Industrien veranlaßt, von der bisherigen Herstellung des Ausstechens aus Teigmasse oder des Gießens in Formen abzusehen und sich vermittels automatischer Maschinen, welche selbsttätig aus Pulvermasse die gewünschten Preßlinge auf trockenem Wege herstellen, somit fertige Ware liefern, ihre Produktion zu verbessern. Eine Maschine, welche eine hervorragende Leistungsfähigkeit und Solidität mit einer vielseitigen Verwendbarkeit in sich vereinigt, ist die automatische Zwillings-Komprimiermaschine „Ideal", D. R. P. 137 572, welche von der Firma Dührings Patentmaschinen-Gesellschaft, Berlin SO, auf den Markt gebracht wird.



Wie der Name Zwillingsmaschine schon besagt, verrichtet diese Maschine die Arbeit von zwei Maschinen der bisherigen Systeme. Es können nämlich zu gleicher Zeit zwei verschiedene Materialien in Preßlinge verschiedener Größe und Form verarbeitet werden, was dadurch erreicht wird, daß die Kompression durch zwei Preßexzenter verrichtet wird, während die genaue Dosierung der Materialien in die beiderseitigen Fülllöffnungen durch einen Füllkasten geschieht, welcher aus zwei Behältern zur Aufnahme der zu pressenden Substanzen besteht. Die fertigen Tabletten werden getrennt über zwei Gleitrinnen in die vorn und hinten befindlichen Vorratsnäpfe abgeworfen. Die Leistung der Maschine wird noch dadurch vervielfacht, daß die Stempelanzahl auf jeder Seite, je nach deren Durchmesser, bis zu 10 vermehrt werden kann, was einer täglichen Leistung von etwa 400 000 Tabletten entspricht; trotzdem ist der Arbeitsgang der Maschine infolge der mit dem Zwillingssystem in engem Zusammenhange stehenden sinnreichen Anordnung der Füllvorrichtung ein äußerst ruhiger und fast geräuschloser. Handhabung und Bedienung der Maschine ist äußerst einfach, die Härte der Tabletten sowohl, als auch deren Gewicht durch einen Handgriff einstellbar und verstellbar, die Matrizen für verschiedene Größen leicht auswechselbar. Besondere Konstruktionsneuerungen sind angebracht für die saubere Herstellung von Preßlingen aus Substanzen elastischer, klebriger und stark schmirgelnder, stumpfer Beschaffenheit; für die glatte Ausstoßung der letzteren sorgt eine unter speziellem Patentschutze stehende automatische Schmiervorrichtung der Ausstoßstempel. Eine weitere wertvolle Neuerung ist die Möglichkeit, auf dieser Maschine vermittels sinnreich konstruierter Matrizen Kugeln von genau runder Form in großen Mengen herzustellen. So werden z. B. Idealmaschinen gebaut, welche eine tägliche Leistung von 660 000 Naphthalinkugeln zu je 3 g auf trockenem Wege produzieren. *c*

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuß in Cöthen (Anhalt).