

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 23. Mai 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 41.)

No. 9. 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.

Über das Arbeiten mit verflüssigten Gasen.

Von Alfred Stock und Berthold Hoffmann.

Die Verf., die sehr viel mit verflüssigten Gasen gearbeitet haben, geben einige Winke hierfür. Was die Wahl der Röhren anbetrifft, so bedienen sich die Verf. entweder gewöhnlichen Biegerohres oder sog. „doppeltgekühlten“ leicht schmelzbaren Glases. Angegriffen werden beide Sorten durch die meisten wasserfreien Gase (SO_2 , NH_3 , Cl , Halogenwasserstoff, SH_2 , PH_3 , AsH_3 u. a.) fast gar nicht, und auch hohen Drucken hielten sie meist stand. Hinsichtlich der Dicke und Weite der zu verwendenden Röhren soll man die Wandstärke so gering wie möglich wählen, weil dann die Gefahr des Springens beim Abkühlen bedeutend vermindert ist. Röhren von 1,2 mm Wandstärke und 10 mm lichter Weite hielten flüssigem Ammoniak bei 100° (etwa 60 at Druck) stets stand. Bei größerer innerer Weite — bis 20 mm — vergrößere man die Wandstärke auf 2 mm. — Zur Kondensation der Gase bedienen sich die Verf. als Kühlmittel eines mit flüssiger Luft gekühlten Alkoholbades. Als Gefäß diente ein Weinholdscher Zylinder, dessen Rand durch eine Gummikappe vor Berührung mit flüssiger Luft und Springen geschützt war. Das zu kondensierende Gas wird durch ein langes, an seinem unteren, bis auf den Boden des Rohres reichenden Ende kapillar ausgezogenes Rohr zugeleitet. Die Verflüssigung erfolgt am vollständigsten, wenn das Rohr in bereits kondensiertes Gas eintaucht. Ist man genötigt, die Verflüssigung — etwa über Nacht — zu unterbrechen, so bringe man den Alkohol durch eine größere Menge flüssiger Luft zum Gefrieren, überschichte ihn mit flüssiger Luft und verstopfe die obere Öffnung des Weinhold-Zylinders um das Rohr herum mit Watte. So hält sich verflüssigtes Ammoniak über 24 Std. — In vielen Fällen, wenn es sich z. B. um Isolierung oder Reinigung im Rohre abgeschiedener Krystalle handelt, reichen die einfachen Einschlußrohre nicht aus. Dann bedient man sich mit Vorteil der schon vor einigen Jahren beschriebenen Filtrierrohre¹⁾, welche die Verf. jetzt etwas modifiziert haben. Schließlich geben die Verf. noch eine Abänderung der Filtrierrohre näher an, die ununterbrochenes Auswaschen oder Extrahieren, gleichsam ein Auskochen mit dem verflüssigten Gase am Rückflußkühler, gestattet. (D.chem. Ges. Ber. 1903. 36, 895.) β

Die Flüchtigkeit des Zinkoxyds.

Von O. Doeltz und A. Graumann.

In einem Heraeus'schen Röhrenofen wurde die Flüchtigkeit des Zinkoxyds bis zu 1300° verfolgt. In reiner Luft war die Verflüchtigung gering, dagegen war sie erheblicher in einer Atmosphäre, welche auch nur geringe Mengen Kohlenstoff enthielt. Durch Glühen des Zinkoxyds bei 1000° während 2 Std. gingen 0,06—0,09 Proz. verloren, bei 1200° 2 Std. lang geglüht 0,14—0,18 Proz. Die Versuchsergebnisse über Flüchtigkeit in kohlenstoffhaltiger Atmosphäre werden in Aussicht gestellt. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1903. 62, 181.) u

Über die Verdampfungswärme des Quecksilbers.

Von W. Kurbatoff.

Da seit der Person'schen Messung im Jahre 1846 keine Bestimmung der latenten Verdampfungswärme des Quecksilbers vorliegt, hat Verf. diese Größe nach der Mischungsmethode im Berthelot'schen Kalorimeter aufs neue ermittelt. 4 Versuche, bei denen die maximale Abweichung kaum 1 Proz. beträgt, ergeben den mittleren Wert von 67,8 Kal. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 104.) u

Zur Kenntnis

der Leitfähigkeit und inneren Reibungen von Lösungen.

Von G. Rudolf.

Im Anschluß an eine Arbeit von Wolf²⁾ wird die Leitfähigkeit einer Reihe von wässrigen Lösungen untersucht, in denen gute Elektrolyte in geringer Konzentration neben einem schlechten Elektrolyten (Essigsäure) in größerer Konzentration gelöst sind. Und zwar sind die Lösungen an Bromnatrium, Chlorkalium und Natriumacetat 0,025- bzw. 0,05-normal,

während die Konzentration der Essigsäure bis zu 10-fach normal gesteigert wird. Sei k die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung des starken Elektrolyten, k_1 die der Essigsäure in wässrigen Lösungen von der Normalität n und k_2 die Leitfähigkeit des Gemisches, so wird die Beziehung gefunden: $\frac{100[(k+k_1)-k_2]}{n k} = D$, worin D eine für Essigsäure

charakteristische Konstante bedeutet, die für Konzentrationen bis zu einfach normalen Lösungen aufwärts gleich 9,45 ist und bei höheren Konzentrationen abnimmt. Dieser D -Wert soll ein Maß für den verzögernden Einfluß der Essigsäure auf die Beweglichkeit der Ionen liefern. Es wird daher die Leitfähigkeit der Essigsäure in wässrigen Lösungen durch Einführung des D -Wertes korrigiert. Setzt man den so erhaltenen Wert $\text{korr. } k = k_1(1 + nD)$ in das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz ein, so behält die Konstante, die sonst nur bis zu 0,25-normalen Lösungen aufwärts unverändert bleibt, jetzt bis zu 0,6-normalen Lösungen etwa den gleichen Wert. Hängt der D -Wert mit der Verzögerung der Ionenbeweglichkeit zusammen, so wäre eine Beziehung zwischen diesem Werte und der inneren Reibung der Lösungen zu erwarten. Ein derartiger Zusammenhang scheint aber nicht zu bestehen. Es wird die innere Reibung der wässrigen Lösungen von Essigsäure, Harnstoff, Weinsäure, Zucker, n -Propylalkohol und Aceton für verschiedene Konzentrationen (nach der Poiseuille-Ostwald'schen Methode durch Ermittlung der Ausströmungsgeschwindigkeit) gemessen. Auch die Reibung gemischter Lösungen von Bromnatrium, Harnstoff und Hydrochinon mit Essigsäure in Wasser wird untersucht. Dabei zeigt sich, daß die innere Reibung η weder gemäß der Arrhenius'schen Gleichung $\eta = A^n$, noch auch der Konzentration des zugesetzten Stoffes direkt proportional ansteigt. Möglicherweise lassen sich aber die Abweichungen von der Proportionalität dadurch erklären, daß die gelösten Stoffe, wie Gefrierpunktmessungen zeigen, in konzentrierteren Lösungen teilweise polymerisiert sind. Jedenfalls besteht zwischen diesen beiden Größen ein gewisser Zusammenhang, da man aus dem Gange der Reibungskurve mit einer gewissen Annäherung den Verlauf der Gefrierpunktkurve ermitteln kann. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 257.) u

Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff.

Von K. A. Hofmann und V. Wölfl.

Als wesentlicher Inhalt der vorliegenden Arbeit sei kurz folgendes hervorgehoben: Es existiert ein dem gewöhnlichen inaktiven Blei analytisch nahestehender, aber von diesem trennbarer, sehr stark primär aktiver Stoff, der α - und β -Aktivität hervorbringt und dadurch im stande ist, andere Metalle kräftig zu induzieren, sei es, daß diese als Salze mit dem Radiobleichlorid in gemeinsamer Lösung verweilen, oder daß sie als blanke, chemisch nicht angegriffene Stücke dem Einfluß des primären Erregers ausgesetzt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1040.) β

Über das Dichtemaximum der wässrigen Lösungen einiger organischer Körper. Von Wilh. Müller. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 109.)
Gleichgewichte im System: Bersteinsäurenitril—Silbernitril—Wasser. Von W. Middelberg, mitgeteilt von F. A. H. Schreinemakers. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 305.)

2. Anorganische Chemie.

Untersuchungen über den Phosphor.

Von Rudolf Schenck.

Erhitzt man eine Lösung von 100 g weißem Phosphor in 1 kg Phosphorbromür am Rückflußkühler auf dem Sandbade 10 Std. zum Sieden, so erhält man eine nahezu vollständige Überführung des weißen Phosphors in die hellrote Form, über die bereits Verf. vor kurzem berichtet hat³⁾. Aus 100 g weißem Phosphor wurden durchschnittlich 130 g des roten Produktes erhalten. Das Plus besteht aus Phosphorbromür, welches außerordentlich fest gehalten wird. Diese Beobachtung über die Eigenschaft des roten Phosphors, Lösungsmittel zurückhalten, ist auch von anderen Forschern gemacht worden. Alle diese so erhaltenen Niederschläge sind als feste Lösungen der fremden Stoffe in rotem Phosphor anzusehen. Die große Fähigkeit des hellroten Phosphors,

¹⁾ Stock und Blix, D. chem. Ges. Ber. 1901. 34, 3042.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 1902. 40, 222.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 49; D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 351.

derartige Lösungen zu bilden, zwingt zu dem Schlusse, daß man es mit einem amorphen und nicht mit einem kristallisierten Stoffe zu tun hat. Beim Erwärmen im Kohlensäurestrom wird der hellrote Phosphor dunkler rot, nach länger anhaltender Einwirkung einer Temperatur von ungefähr 300° nähert sich die Färbung stark der des amorphen Handelsphosphors. Hand in Hand mit dieser Dunklerfärbung geht eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit. Bei stärkerem Erhitzen beobachtet man eine Schwarzfärbung des Präparates, die aber beim Abkühlen wieder rückgängig wird. Der hellrote Phosphor ist völlig ungiftig. Dies ist um so auffälliger, als die hellroten Produkte chemisch außerordentlich reaktionsfähig sind. Sie schlagen aus Kupfersulfatlösungen metallisches Kupfer nieder und entfärben beim Kochen Indigolösung vollständig. Sie lösen sich in Alkalien unter stürmischer Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und Bildung von Hypophosphiten auf. — Ferner sei noch folgendes Verhalten des Phosphors erwähnt. Übergießt man in einem Kölbchen etwas hellroten Phosphor mit einer starken Ammoniaklösung, so erfolgt unter deutlich wahrnehmbarer Erwärmung intensive Schwarzfärbung der ursprünglichen hochroten Masse. Für das Auftreten der Schwarzfärbung kann unmöglich ein Arsengehalt verantwortlich gemacht werden, es handelt sich vielmehr um eine spezifische Reaktion des fein verteilten roten Phosphors. Auch andere Basen, wie Methylamin, Dimethylamin, Piperidin, vermögen die Schwarzfärbung hervorzurufen. Eine Dunkelrotfärbung ergaben Trimethylamin, Triäthylamin, sowie Natriumcarbonat. Es handelt sich demnach um eine Hydroxyl-Ionenreaktion. Neben der Bildung der schwarzen Stoffe erfolgt bei allen Basen eine zweite Reaktion der Hydroxyl-Ionen, die Überführung der schwarzen Stoffe in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure. Versuche mit Piperidin lassen den Schluß zu, daß die schwarze Verbindung aus Phosphor und Piperidin das Salz eines Polyphosphorwasserstoffs $P_{10}H_4$ ist. Ammoniak wird daher mit Phosphor das Ammoniumsalz dieses Phosphorwasserstoffs bilden, das eine schwache einbasische Säure darstellt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 979.) δ

Über die Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Phosphor.

Von Alfred Stock.

Verf. macht über seine Versuche eine vorläufige Mitteilung, da sich seine Resultate mit den von Schenck erhaltenen (*vorstehend*) teilweise decken. Wenn man farblosen Phosphor mit einem Überschuß verflüssigten Ammoniaks bei einer seinen Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur behandelt, erfährt er unter gewissen Bedingungen eine quantitative Veränderung. Er verwandelt sich in ein feines, tief schwarzes Pulver, welches sich in dem überstehenden farblosen Ammoniak rasch zu Boden setzt und hinterbleibt, sobald man das Rohr öffnet und die Flüssigkeit verdunsten läßt. Das entweichende Gas besteht neben Ammoniak aus Phosphorwasserstoffgas. Der schwarze Körper, welcher außer Phosphor noch Stickstoff und Wasserstoff enthält, färbt sich an feuchter Luft, unter Wasser und am schnellsten durch Zusatz von Säuren lebhaft orangerot. Durch Ammoniak und andere alkalische Reagentien wird die schwarze Farbe wiederhergestellt; dieser Farbenumschlag läßt sich beliebig oft wiederholen. Diese Verbindungen weisen auch sonst noch viele der von Schenck angegebenen Eigenschaften auf. Insbesondere lösen sich die roten Körper, ähnlich dem Michaelisschen Phosphorsuboxyd, langsam in alkoholisch-wässriger Natronlauge. Verf. spricht weiter — unter allem Vorbehalt — die Vermutung aus, daß die Bildung des ersten schwarzen Körpers nach der Gleichung: $7P + 3NH_3 = 3P_2NH_2 + PH_3$ und die Umwandlung des schwarzen Produktes in das rote nach $2P_2NH_2 + H_2O = P_4O + 2NH_3$ vor sich geht. Verf. vermutet also, daß die durch Säuren erhaltenen roten Körper identisch sind mit dem Phosphorsuboxyd von Michaelis. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1120.) β

Einige Beobachtungen über Superjodide. Von D. Strömholm. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 345.)

Studie über einige Uransalze. Von W. Oechsner de Coninck. (Ann. Chim. Phys. 1903. 7. Sér. 28, 5.)

Der Zustand einiger Übersäuren und ihrer Salze in Lösung. Von L. Pissarjewsky. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 160.)

Übervanadinsäure. Von L. Pissarjewsky. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 173.)

Eine Erklärung der Reduktion der Übermangansäure durch Mangan-superoxyd. Von J. C. Olsen. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 242.)

Derivate neuer komplexer anorganischer Säuren. Von Allen Rogers. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 298.)

3. Organische Chemie.

Zur Frage über die Zersetzung des Äthylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren.

Von Wl. Ipatjef.

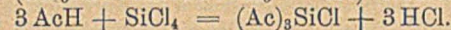
Infolge der Nichtberücksichtigung, welche Richard Ehrenfeld, der die Zersetzung des Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen studiert hat⁴⁾, den vom Verf. 1901 und 1902 über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten hat

zuteil werden lassen, weist Verf. auf seine früheren Abhandlungen hin und führt noch einige neue Versuche über die Zersetzung des Alkohols an. Beim Durchleiten von Äthylalkohol durch ein glühendes, mit pulverförmigem Aluminium gefülltes Glasrohr findet eine pyrogenetische Kontaktreaktion besonderer Art statt, außer Aldehyd und Äthylen wurde auch die Bildung eines Diäthylenkohlenwasserstoffs, des Divinyls, $CH_2 : CH : CH : CH_2$, und zwar in namhaften Mengen, konstatiert. Um dasselbe vom Äthylen abzuscheiden, wurde es in das Tetrabromid vom Schmp. 115—116° übergeführt, wobei auch die Analyse die Zusammensetzung, welche der Formel $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$ entspricht, ergab. Aus dem Tetrabromid wurde mittels Zinkstaubes und Alkohols der Kohlenwasserstoff C_4H_6 dargestellt; beim Durchleiten durch eine Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig wurde aus diesem ein ungesättigtes Bromid vom Siedep. 102—107° erhalten, dessen Analyse die Formel C_4H_7Br ergab. Um den Zersetzungsprozeß des Alkohols in Gegenwart von Aluminium näher kennen zu lernen, wurden Versuche über die Zersetzung von Äthylen und von Wasser in Gegenwart von Aluminium angestellt. Es erwies sich, daß Wasserdämpfe bei 620—700° von pulverförmigem Aluminium nicht zersetzt werden, Äthylen aber bei derselben Temperatur unter Abscheidung von Wasserstoff, Kohle und Methan zerlegt wird. — In einer „Berichtigung“ räumt R. Ehrenfeld ein, die Arbeiten N. Ipatjef's übersehen zu haben; er macht ferner auf den nach seiner Meinung deutlichen Unterschied zwischen den Ipatjef'schen Arbeiten und den seinigen aufmerksam. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 420, 428.) δ

Über Siliciumverbindungen.

Von Walther Dilthey.

In vorliegender Arbeit wird im wesentlichen die Einwirkung von Siliciumchlorid auf 1,3-Diketone besprochen, die zu einer ganz neuen Klasse von Siliciumverbindungen führt. Als erstes Beispiel wurde Acetylaceton gewählt. Dieses reagiert in Chloroformlösung unter heftiger Salzsäureentwicklung leicht mit Siliciumchlorid, und zwar unter allen Umständen so, daß 3 Chloratome des Chlorids durch den Acetylacetonrest ($CH_3.CO.CH.CO.CH_3 = Ac$) ersetzt werden:



Das freie Chlorid wurde jedoch bisher nicht isoliert, sondern, da es mit größter Leichtigkeit Salzsäure addiert, in Form seines Chlorhydrates $(Ac)_3SiCl_2H$ näher untersucht. Durch einen Überschuß des Ketons auch das vierte Chloratom zu ersetzen, gelang nicht; es bildet sich in diesem Falle, ebenso wie bei einem Überschuß des Chlorids, die dem in geringerer Menge angewandten Reagens entsprechende Menge Triacetylacetonylsiliciumchloridchlorhydrat. In diesem Chlorhydrat kann nun die addierte Salzsäure leicht durch anorganische Metallchloride ersetzt werden, und man gelangt dadurch zu schönen, wohlcharakterisierten Doppelsalzen, die dem Typus der normalen Doppelsalze von Schwermetallchloriden mit Chlorrubidium, Chlorcäsium usw. entsprechen. Analysiert wurden das Eisenchlorid-, Goldchlorid- und Platinchlorid-Doppelsalz. Beschrieben wird noch ein Zinnchloriddoppelsalz von der Zusammensetzung $(Ac)_2SnCl_2$. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 923.) β

Über die Oxime des Nitromalonaldehydes.

Von Henry B. Hill und William J. Hale.

Als Hill und Torrey die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitromalonaldehyd studierten, fanden sie, daß die Salze des Nitromalonaldehyd-oxims leicht isoliert werden konnten, daß aber das β -Nitroisooxazol das einzige Produkt war, welches unter Bedingungen erhalten werden konnte, die für die Bildung des entsprechenden Monoxims günstig waren. Die Verf. haben nun die Oxime des Nitromalonaldehyds weiter untersucht. Es ist ihnen nicht gelungen, das Nitromalonaldehyd-oxim zu isolieren, doch fanden sie, daß es sich bei gewöhnlichen Temperaturen in verdünnter wässriger Lösung innerhalb weniger Stunden vollständig zersetzt. Das wichtigste Produkt dieser spontanen Zersetzung ist Fulminursäure, wodurch die Formel für diese Säure, wie sie von Steiner und später von Nef aufgestellt worden ist, bestätigt wird. Als Nebenprodukt der Reaktion bildet sich in kleiner Menge ein mit der Fulminursäure isomerer kristallinischer Körper, der sich auch leicht aus dem Nitromalonaldehyd-oximnitril und seinem Acetylderivat darstellen läßt. Unter gewissen Bedingungen kann das Dialdoxim auch 1 Mol. Hydroxylamin verlieren, und es bildet sich dann β -Nitroisooxazol. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz des Dialdoxims in alkalischer Lösung kann man leicht das entsprechende Diacetylderivat darstellen. Dieses Diacetylderivat oder seine Alkalisalze verwandeln sich durch den Verlust von 2 Mol. Essigsäure in das Nitromalonaldehyd-oximnitril, während das Acetylderivat des letzteren ein Zwischenprodukt zu sein scheint. Das Nitromalonaldehyd-oximnitril wird von Mineralsäuren wenig angegriffen, setzt sich aber durch Erhitzen in alkalischer Lösung in Fulminursäure um. Es bildet zwei Reihen von Salzen, die sekundären verwandeln sich aber in die primären durch Einwirkung von Kohlendioxyd. Wenn eine Lösung des sekundären Salzes mit 2 Mol. Salzsäure versetzt wird, scheidet sich allmählich ein kristallinischer Körper aus, welcher dieselbe Zusammensetzung hat wie das Aldoximnitril, aber nach seinen Eigen-

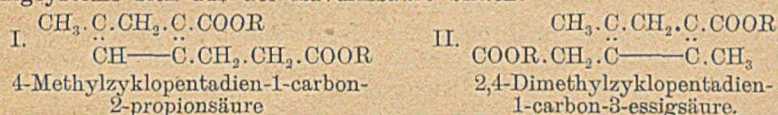
⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 49; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 67.

schaften identisch ist mit der krystallinischen Substanz, welche sich in kleiner Menge durch spontane Zersetzung des Nitromalondialdoxims bildet. Er kann zwar aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, verwandelt sich dabei aber vollkommen in Fulminursäure, wenn die Lösung nicht rasch abgekühlt wird. Der Körper scheint ein Zwischenprodukt zwischen dem Aldoximnitril und der Fulminursäure zu sein. Die Verf. haben außerdem das Aldoximanil und das Nitrilanil studiert. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 253.)

Überführung der Lävulinsäure in Zyklopentadienabkömmlinge.

Von P. Duden und R. Freytag.

Bringt man Lävulinsäureester in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat zusammen, so vereinigen sich 2 Mol. des Esters unter Austritt von 2 Mol. Wasser und gleichzeitiger Verseifung der Carbäthoxygruppen zu einer Dicarbonsäure der Formel $C_{10}H_{12}O_4$. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen läßt sich an ihrer Stelle auch die entsprechende Estersäure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_4$ isolieren. Die Molekulargröße dieser Verbindungen ergibt sich aus dem Siedepunkte des Kohlenwasserstoffs C_8H_{12} (Siedep. 135°), der aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure resultiert. Wie die Verf. ausführen, hat man es hier mit Zyklopentadienabkömmlingen zu tun. Je nachdem sich die dem Carbonyl benachbarte Methyl- oder Methylengruppe der Lävulinsäure an der Kondensation beteiligt, können folgende zwei Derivate dieses Ringsystems sich aus der Lävulinsäure bilden:



Mit diesen Formulierungen steht das Verhalten der synthetischen Säure in bestem Einklang: Sie enthält eine reaktionsfähige Methylengruppe, welche sie, wie das Zyklopentadien selbst, zur Bildung intensiv gefärbter Azokörper und Fulvenabkömmlinge befähigt. Die Verf. halten die Formel I für die wahrscheinlichere, wiewohl eine sichere Entscheidung noch nicht möglich ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 944.)

Über die Konstitution der Oxystearinsäuren.

Von A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff.

Die bis jetzt eingeschlagenen Wege zur Ergründung der Stellung der Hydroxylgruppe, d. i. das Verhalten der Säuren beim Erwärmen und bei der Destillation, schienen den Verf. kaum einwandfrei zu sein, sie haben daher folgenden Weg eingeschlagen: Die betreffenden Oxysäuren wurden vorsichtig oxydiert, wobei sich der größte Teil in Ketosäuren verwandelte; der Rest bestand aus einem Gemische von ein- und zweibasischen Säuren, deren Trennung und Identifizierung ohne große Schwierigkeiten gelang. Die Stellung in den erhaltenen Ketostearinsäuren konnte auch leicht nach dem im Liebermannschen Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren⁵⁾ ermittelt werden, falls die erhaltenen Ketosäuren noch nicht bekannt waren. Die von den Verf. untersuchten 3 bekanntesten Oxystearinsäuren ergaben folgende Konstitution: 1. Oxysäure, erhalten aus Sulfo- bezw. Jodölsäure, β -Oxystearinsäure nach Saitzeff, α -Oxystearinsäure nach Geitel, zeigte die Konstitution einer 1,10-Oxystearinsäure. 2. Oxysäure, erhalten aus Sulfo- bezw. Jodosoölsäure, α -Oxystearinsäure nach Saitzeff, zeigte die Konstitution einer 1,11-Oxystearinsäure. 3. Das Stearolacton zeigte die Konstitution eines 1,4-Lactons. — Diese Resultate stimmen sehr gut mit der zentralen Stellung der Doppelbindung in der Ölsäure; es würde demnach auch der Ort der Doppelbindung in der Isoölsäure in 10,11-Stellung anzunehmen sein, da die betreffende Oxysäure die Hydroxylgruppe am 11. Kohlenstoffatom trägt. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 414.)

Über die Oxydation ungesättigter Säuren mit Caros Reagens.

Von A. Albitzky.

Die Oxydation der Elaïdinsäure mit Caros Reagens lieferte eine Oxystearinsäure, die nach allen ihren äußeren Merkmalen genau mit der Dioxystearinsäure übereinstimmt, welche durch Oxydation der Ölsäure mit Kaliumpermanganat resultiert. Aus Ölsäure wurde durch Oxydation mit Caros Reagens eine Dioxystearinsäure erhalten, welche mit der durch Oxydation von Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat gewonnenen identisch ist. Erukasäure wird durch Caros Reagens zu der Dioxybehensäure oxydiert, die aus Brassidinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht. Umgekehrt entsteht mit Hilfe des Caroschen Reagens aus Brassidinsäure jene Dioxybehensäure, welche man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Erukasäure gewinnt. Somit sind die Reaktionen, welche bei der Oxydation durch das Carosche Reagens in saurer Lösung eintreten, umgekehrt denjenigen, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erfolgen. — Was die Erklärung der Reaktion anbetrifft, so muß man voraussetzen, daß bei Einwirkung des Caroschen Reagens auf eine ungesättigte Säure eine Verbindung entsteht, analog der, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Ölsäure sich bildet. Diese Verbindung ist nicht haltbar, denn sie zerfällt schon durch eine minimale Wassermenge teils in Dioxysäure und Schwefelsäure, teils erfährt sie eine tiefer greifende Veränderung, wobei anhydridartige Substanzen sich bilden. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 357.)

⁵⁾ D. chem. Ges. Ber. 1894. 27, 112.

Betasterin.

Von A. Rümpler.

Der unverseifbare Bestandteil des in der Zuckerrübe enthaltenen Fettes⁶⁾ ist ein Cholesterin, welches aber in vielen seinen Eigenschaften so wesentlich von den bisher bekannten Cholesterinen abweicht, daß es als ein besonderes Glied dieser Körpergruppe betrachtet werden muß. Verf. hat ihm den Namen Betasterin gegeben. Zu seiner Darstellung wird der durch Behandeln mit Ammoniumsulfat und nachheriges Auswaschen mit Wasser von Zucker, Eiweiß usw. befreite Rübenbrei bei niedriger Temperatur getrocknet und dann mit Alkohol und darauf folgend mit Äther erschöpft. Von der ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert und der dabei verbleibende Rückstand mit der alkoholischen Fettlösung zusammen durch Kali verseift. Nach Entfernung des Alkohols schüttelt man die Seifenlösung mit Äther aus, destilliert den Äther ab, verseift den Rückstand nochmals in alkoholischer Lösung, entfernt den Alkohol, schüttelt wieder mit Äther aus und wäscht die ätherische Lösung mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Schließlich krystallisiert man aus Alkohol-Äther um. Außer der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$ hat das Betasterin mit anderen Cholesterinen mehrere Eigenschaften gemein. Es unterscheidet sich von allen anderen bisher bekannt gewordenen Cholesterinen besonders dadurch, daß es die Polarisationsebene nicht dreht, außerdem aber noch durch eine Reihe anderer Eigenschaften. Das Betasterin krystallisiert aus seiner Lösung in mit Äther vermischtem Weingeist in wasserfreien, zu Ästchen und Sternen vereinigten Nadelchen. In einer lose verstopften Flasche der langsamen Verdunstung ausgesetzt, lagert es sich aus seiner ätherischen Lösung in schönen dendritenartigen Bildungen an den Wänden ab. Die den Cholesterinen eigentümlichen Farbenreaktionen zeigt das Betasterin in etwas anderer Weise als seine Isomeren. Auch beim Erwärmen zeigt das Betasterin ein von dem anderer Cholesterine abweichendes Verhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 975.)

Über die Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel.

Von Fritz Ullmann.

Die beobachtete schädliche Wirkung des vor einigen Jahren vom Verf. als Alkylierungsmittel empfohlenen Dimethylsulfates⁷⁾ scheint auf ätzenden Eigenschaften zu beruhen, welche nach Ansicht des Verf. zwar nicht dem völlig neutralen Dimethylsulfat selbst zukommen, sondern den mit Wasser daraus entstehenden sauren Zersetzungsprodukten. Als Mittel gegen Dimethylsulfat-Vergiftungen soll Einnehmen von Natriumcarbonat gute Dienste leisten. Da der Ester auch durch die Haut resorbiert wird, so sind die damit in Berührung gekommenen Stellen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit einzureiben. — Was die Darstellung von Dimethylsulfat anbelangt, so kommt nur die Zersetzung der Methylschwefelsäure bei höherer Temperatur in Betracht. Die Methylschwefelsäure kann man sowohl aus Chlorsulfonsäure und Methylalkohol, wie auch aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol erhalten. Die erstere, von Claesson angegebene Methode⁸⁾ gibt bedeutend bessere Ausbeuten an Dimethylsulfat, ist aber etwas langwieriger als die letztere. Die Herstellung von Dimethylsulfat nach den Angaben des D. R. P. 113 239⁹⁾ ergab weniger gute Ausbeuten. — Die Wechselwirkung zwischen Dimethylsulfat und aromatischen Aminen ist zwar bereits von P. Claesson und C. Lundvall untersucht worden, jedoch sind die dabei erhaltenen Resultate zum Teil unrichtig. Dies trifft besonders für die zwischen Dimethylsulfat und primären aromatischen Aminen sich abspielende Reaktion zu. Es treten hierbei nämlich 2 Mol. Amin und 1 Mol. Dimethylsulfat in Reaktion nach folgender Gleichung: $(CH_3)_2SO_4 + 2RNH_2 = RNH_2 \cdot CH_3HSO_4 + RNHCH_3$. Erhitzt man dagegen primäre Basen, wie Nitroanilin, mit Dimethylsulfat auf höhere Temperatur, so lassen sich nach Belieben die entsprechenden sekundären und tertiären Basen erhalten. Die tertiären Basen lassen sich endlich leicht und quantitativ in ätherischer oder Benzollösung in die Ammoniumverbindungen verwandeln. Ferner eignet sich für die Alkylierung der Phenole das Dimethylsulfat ganz vortrefflich. Es genügt gewöhnlich kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit ungefähr der berechneten Menge Dimethylsulfat, um in den meisten Fällen eine quantitative Alkylierung zu bewirken. Aromatische Sulfonsäuren lassen sich in Form ihrer Natriumsalze gut in die entsprechenden Methylster mittels Dimethylsulfates verwandeln. Man verfährt zweckmäßig derart, daß man das trockene Salz mit der nötigen Menge Dimethylsulfat mischt, die Masse mit etwas Benzol oder Toluol verdünnt und im Ölbad während einer Stunde auf 150–160° erhitzt. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 104.)

Über die Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäureester als Alkylierungsmittel.

Von F. Ullmann und P. Wenner.

Aus den Versuchen der Verf. geht hervor, daß sich die *p*-Toluolsulfonsäureäther genau so gut wie das Dimethylsulfat (*s. vorstehend*) zu

⁶⁾ D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 4162; vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 9.

⁷⁾ D. chem. Ges. Ber. 1900. 33, 2476; Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 310.

⁸⁾ D. chem. Ges. Ber. 1880. 13, 1699.

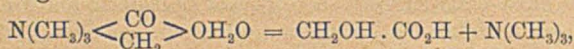
⁹⁾ Chem.-Ztg. 1900. 24, 722.

den mannigfaltigsten Alkylierungen eignen, und daß sie alle Vorzüge desselben, wie hohen Siedepunkt, energische Reaktionsfähigkeit, besitzen. Wie die Verf. fanden, kann man die Toluolsulfonsäureester darstellen, wenn man das *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 1,5–2 Mol. Alkohol löst und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Salzsäureentwicklung die Umsetzung vor sich geht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Krystallisation oder durch Destillation gereinigt. Die Alkylierung der Naphthole mittels Toluolsulfonsäureäthers verläuft genau wie mittels Dimethylsulfates. Die Verf. haben β -Naphthol, Phenylacridin, 3-Acetamino-2-methyl-1,2-naphthacridin und 2-Methyl-3-amino-3-dimethylaminophenazin (Toluylenrot) der Einwirkung des *p*-Toluolsulfonsäuremethyl- bzw. -äthylesters unterworfen. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 120.) δ

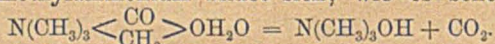
Beiträge zum Studium des Betaïns.

Von Vl. Staněk.

In seiner letzten Mitteilung¹⁰⁾ hat Verf. gezeigt, wie sich das Betaïnchlorhydrat bei 260–270° C. verhält. In vorliegender Arbeit hat Verf. wieder das Verhalten des Betaïns beim Erwärmen beschrieben. 1. In offenen Gefäßen bei 290° nach 2 Stunden langem Erwärmen entstanden als Zersetzungsprodukte: Kohlensäure, Trimethylamin, 9 Proz. eines amorphen, humosen Körpers und geringe Mengen eines flüchtigen, nicht näher bestimmten Körpers. 2. Durch Erwärmen des Betaïns im zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden lang auf 270–280° wurden zwei Flüssigkeitsschichten erhalten. Der Inhalt des Rohres wurde mit Kalk destilliert, in den in Chlorwasserstoffsäure aufgefangenen Destillationsprodukten wurde Trimethylamin konstatiert, und in dem im Destillationskolben gebliebenen Reste, welcher zur Trockne abgedampft wurde, fand Verf. Tetramethylammonium und glykolsauren Kalk. Die Entstehung der Glykolsäure läßt sich durch folgende Formel erklären:



und das Tetramethylammonium bildet sich, wie es scheint, nach der Gleichung:



(Listy cukrovarnické 1903. 21, 317.) δ

Über organische Synthesen mittels Kohlenoxysulfides.

Von Fritz Weigert.

Verf. läßt Kohlenoxysulfid auf magnesiumorganische Verbindungen einwirken. Hierbei entstehen der Hauptmenge nach zwei Reaktionsprodukte in wechselndem Mengenverhältnisse: 1. Die Thiolsäuren, welche sich durch Ersatz des Halogens des verwendeten Halogenderivates durch die Gruppe .COSH ableiten; 2. symmetrische trisubstituierte Carbinole. Bis jetzt wurden Bromäthyl, Brombenzol, *p*- und *o*-Bromtoluol untersucht und daraus Thiolpropionsäure, Thiolbenzoesäure, Thiol-*p*- und *o*-toluylsäure und andererseits Triäthylcarbinol und Triphenylcarbinol gewonnen. Die Tritolylcarbinole entstanden nicht in erheblicher Menge. Als Nebenprodukt hatte sich Bitolyl direkt aus Bromtoluol und Magnesium gebildet. Das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte ist von der Natur der Radikale abhängig, doch scheinen auch die Versuchsbedingungen von Einfluß zu sein. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1007.) δ

Über ein Reduktionsprodukt des polymeren Diacetyls. 2. Mitteil.

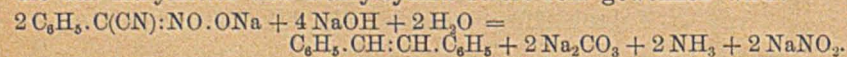
Von Otto Diels und Hans Jost.

In der ersten Mitteilung¹¹⁾ haben die Verf. angegeben, daß sie durch Reduktion des Diacetyls mit Natriumamalgam außer *p*-Xylohydrochinon eine Verbindung erhalten haben, der vermutlich die Zusammensetzung $C_8H_{14}O$ zukommt. Inzwischen ist es den Verf. gelungen, dieses Keton in reinem Zustande darzustellen und die vermutete Zusammensetzung $C_8H_{14}O$ als richtig zu bestätigen. Nach den bis jetzt studierten Eigenschaften scheint die Auffassung als Dimethylzyklohexanon oder Trimethylzyklopentanon die größte Wahrscheinlichkeit zu besitzen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 954.) δ

Stilben aus Phenylnitromethan.

Von Wilhelm Wislicenus und Anton Endres.

Wird Phenylnitromethan mit der berechneten Menge einer etwa 10-proz. Natronlauge einige Stunden bis auf 160° erhitzt, so werden 85–95 Proz. des Nitrokörpers in Stilben verwandelt. — Diese glatte Synthese des Stilbens kann als Darstellungsmethode dienen und wird sehr einfach, wenn man nicht von dem Phenylnitromethan, sondern von der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils ausgeht, die aus Äthylnitrat und Benzylcyanid sofort rein gewonnen wird:

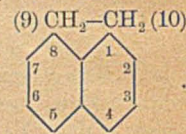


Man erhitzt sie mit der dieser Gleichung nicht ganz entsprechenden Menge 10-proz. Natronlauge 8–10 Std. auf etwa 180–200°. Das Stilben zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 124 bis 125°. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1194.) β

Über die Konstitution der Derivate des Acenaphthens und der Naphthalsäure.

Von C. Graebe.

Als allgemeines Resultat aus verschiedenen Untersuchungen über Derivate des Acenaphthens und der Naphthalsäure hat sich ergeben, daß die direkt aus Acenaphthen erhaltenen Brom- und Nitroderivate, sowie die nach Friedel-Craftsscher Reaktion gebildeten Ketone α -Derivate sind, also die Substituenten in der 4-Stellung enthalten, wenn man der Ortsangabe folgendes Schema zu Grunde legt:

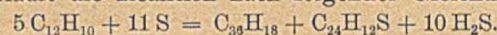


Verf. schlägt vor, dasselbe nicht nur für Acenaphthen, sondern auch für Derivate der Naphthalsäure zu benutzen. Diese Ortsbestimmungen ergeben sich aus folgenden anschließenden in Gemeinschaft mit dem Verf. ausgeführten Untersuchungen: I. Nitro- und Amidoderivate des Acenaphthens und der Naphthalsäure. Mitbearbeitet von N. Briones; Bromderivate des Acenaphthens und der Naphthalsäure. Mitbearbeitet von M. Guinsbourg; Über Acetyl- und Benzoylacenaphthen. Mitbearbeitet von P. Haas; 4,2'-Acenaphthylbenzoesäure. Mitbearbeitet von C. Perutz. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 77.) δ

Über Dekazyklen (Trinaphthylbenzol), einen hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoff, und über Dinaphthylthiophen, einen roten Thiokörper.

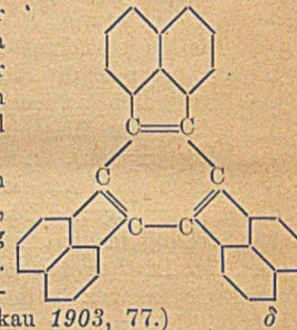
Von K. Dziewoński.

In der Absicht, eine völlige Dehydrogenisation der Seitengruppen des Acenaphthens und die Verknüpfung der so entstehenden Acenaphthylenreste zu erreichen, ließ Verf. Schwefel auf den genannten Kohlenwasserstoff einwirken. Diese sehr günstig verlaufende Reaktion ergab nun zwei Körper: einen gelben hochmolekularen Kohlenwasserstoff von der empirischen Formel $C_{36}H_{18}$ und einen roten Thiokörper $C_{24}H_{12}S$. Auf Grund der bisherigen, zusammen mit P. Bachmann ausgeführten Untersuchungen verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:



Der Versuch wurde ausgeführt, indem Acenaphthen mit Schwefel gemischt (im Verhältnis von 100 g Acenaphthen zu 23 g Schwefel), in einem Rundkolben geschmolzen und bis zu der Reaktionstemperatur von 205° C., dann bis etwa 290° erwärmt wurde. In Berücksichtigung der bisherigen Versuche kann Verf. für den neuen Kohlenwasserstoff als wahrscheinlichste Formel die des Trinaphthylbenzols angeben:

Da diese Verbindung als ein aus 10 Ringen bestehender Kohlenwasserstoff erscheint, möchte Verf. für ihn die kurze Benennung „Dekazyklen“ in Vorschlag bringen. Verf. behält sich das weitere Studium seiner Verbindungen vor. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1903, 77.) δ



Über die Darstellung des Glykogens nach Victor Hensen.

Von E. Pflüger.

Da es zur Beurteilung gewisser Fragen notwendig ist, zu wissen, ob es möglich ist, mit Hilfe der Methode von Victor Hensen chemisch reines Glykogen darzustellen, nahm Verf. eine Prüfung der 1857 veröffentlichten Methode vor. Er hielt sich ganz genau an die von Hensen gegebenen Vorschriften und fand, daß die Methode grundsätzlich zu einem zwar nicht stark, aber doch unzweifelhaft verunreinigten Glykogen führt. Der Grad der Verunreinigung wird natürlich von der Menge des gefällten Glykogens abhängen. Die Methode von Claude Bernard hingegen konnte Aug. Kekulé benutzen, um die elementare Zusammensetzung des Glykogens festzustellen. (Arch. Physiol. 1903. 95, 17.) ω

Über Convolvulin.

Von E. Votoček.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Zuckerbestandteile des Convolvulins bringt Verf. nunmehr direkte Beweise, daß die neben Glykose und Rhodeose darin enthaltene Zuckerart, die Isorhodeose, ebenfalls eine Methylpentose ist. Es geht dies aus der Überführung des Zuckers in Methylfuro, sowie aus der Analyse des Phenylsazons klar hervor. Das spezifische Drehungsvermögen der Isorhodeose wurde zu $[\alpha]_D = +20,3^\circ$ gefunden. Es wurden die spezifischen Drehungen des rohen Zuckersirupes, der rohen sirupösen Rhodeose mit der krystallisierten Rhodeose und der Isorhodeose verglichen, sowie die vorhandene Glykose durch Gärung bestimmt. Es folgt daraus, 1. daß die Rohrhodeose auf 1 Mol. krystallisierte Rhodeose 2 Mol. Isorhodeose enthält, 2. daß ferner die Zuckerarten im Convolvulin in folgendem molekularen Verhältnisse vorkommen: 1 Mol. Glykose ($[\alpha]_D = +52,5^\circ$), 1 Mol. Rhodeose ($[\alpha]_D = +75,2^\circ$), 1 Mol. Isorhodeose ($[\alpha]_D = +20,3^\circ$). (Listy chemické 1903. 27, 5, 113.) δ

Zur Kenntnis der Hydrolyse des Eiweißes.

Von M. Siegfried.

Der successiven Spaltung mit verdünnter Salzsäure wurde das durch tryptische Verdauung aus Leim dargestellte Pepton von der ein-

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 262.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 306.

fachsten Formel $C_{19}H_{30}N_6O_9$, die zugleich die Äquivalentformel der ausgesprochenen Säure ist, unterworfen. Zur Isolierung eines der bei der allmählichen Spaltung des Peptons mit verdünnter Salzsäure vermutlich entstandenen Zwischenprodukte wurde das Pepton 7 Tage lang mit der 10-fachen Menge 12,5-proz. Salzsäure im Brutschranke gehalten, das Reaktionsprodukt mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde mit 5-proz. Schwefelsäure chlorfrei gewaschen, in heißem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst und mit Barythydrat zersetzt. Das Filtrat vom Barytniederschlag wurde nach Entfernung des überschüssigen Barytes durch Kohlensäure eingedampft. Die aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag erhaltene, mit Alkohol gefällte Base wurde in Schwefelsäure verschiedener Konzentration gelöst und gefällt. Es ergab sich für die aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate konstante Zusammensetzung, die auch nach wiederholtem Umfällen aus Schwefelsäure konstant blieb. Das Sulfat wurde als einheitlicher Körper erkannt von der Zusammensetzung $(C_{21}H_{39}N_9O_8)_2(H_2SO_4)_5$; die Base besitzt die Formel $C_{21}H_{39}N_9O_8$ (event. $C_{21}H_{41}N_9O_9$). Für diese das Sulfat bildende Base schlägt Verf. den Namen „Kyrin“ vor¹²⁾, und zwar für die aus Glutin entstehende Base den Namen „Glutokyrin“. Wird aus dem Sulfate der Base die Schwefelsäure durch Barythydrat genau ausgefällt, so reagiert die Lösung der Base intensiv alkalisch und nimmt schon beim Eindampfen Kohlensäure aus der Luft auf. Das Sulfat reagiert sauer, sogar auf Kongopapier. Glutokyrin gibt deutliche Biuretreaktion. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, das Sulfat in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Das Phosphorwolframat ist in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in heißem und scheidet sich beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung in schönen mikroskopischen Krystallen aus. Es ist das erste deutlich krystallisierte Salz eines Peptons. Verf. hat auch die β -Naphthalinsulfoverbindung des Glutokyrins dargestellt, sie schmilzt bei 137–138°, nachdem sie vorher stark gesintert ist. — Nach den mit dem Glutokyrin angestellten Spaltungsversuchen enthält es keinen sogen. Ammoniak- oder Amidstickstoff. Als Basen entstehen Arginin und Lysin, kein Histidin, von Amidosäuren Glutaminsäure und wahrscheinlich Glykokoll. (Ber. d. math.-physikal. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. Wissensch. Leipzig, Sitz. v. 2. März 1903.) c

Über eine neue Trennungsmethode racemischer Verbindungen in optisch aktive Komponenten.

Von E. Erlenmeyer jun.

Wie bekannt, verbinden sich viele Amidverbindungen mit Carbonylverbindungen unter Bildung der Gruppe $N:C<$, und sehr viele Verbindungen dieser Art lassen sich durch Mineralsäuren wieder spalten gemäß der Gleichung $N:C< + H_2O = .NH_2 + OC<$. In Gemeinschaft mit Arnold hat Verf. nun versucht, diese Reaktion zur Trennung racemischer Verbindungen zu benutzen. Wie Verf. früher gezeigt hat¹³⁾, verbindet sich Isodiphenyloxäthylamin beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH$ und diese Verbindung läßt sich durch Erwärmen mit Salzsäure wieder in die Komponenten spalten. Wie die Verf. gefunden haben, läßt sich diese Reaktion auch mit anderen Aldehyden, nicht aber mit Ketonen ausführen. Das Isodiphenyloxäthylamin hat Verf. früher¹⁴⁾ mit Weinsäure in optisch aktive Komponenten gespalten. Wenn man nun diese aktiven Basen mit racemischen Aldehyden zusammenbringt, so darf man erwarten, auf diesem Wege eine Trennung des racemischen Aldehydes zu erreichen. Andererseits muß es natürlich auch gelingen, das racemische Isodiphenyloxäthylamin mit optisch aktivem Aldehyd zu trennen. Den Verf. ist es nun gelungen, das Isodiphenyloxäthylamin mit Helicin in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 976.) d

Über die Spaltung von racemischen Aldehyden und Ketonen. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Carl Neuberg.

Für die Zerlegung racemischer Aldehyde und Ketone sind bisher nur biologische Methoden in Benutzung. Eine neue allgemeine Methode mit rein chemischer Grundlage bietet das Verhalten racemischer Aldehyde und Ketone zu optisch aktiven Hydrazinen. Die bisherigen, orientierenden Versuche wurden mit *l*-Menthylhydrazin angestellt. Gibt man zu einer Lösung von 3,0 g racemischer Arabinose in 6 ccm Wasser eine solche von 3,5 g *l*-Menthylhydrazin in 20 ccm Alkohol, kocht auf und läßt im bedeckten Gefäße 24 Std. stehen, so scheiden sich farblose Prismen von *d*-Arabinose-*l*-Menthylhydrazon ab. Wenn nach 2–3 Tagen ihre Menge sich nicht weiter vermehrt, werden sie abgesaugt und aus Alkohol von 80 Proz. umkrystallisiert. Durch Zerlegung der bei 131° schmelzenden Verbindung mittels Form-aldehydes usw. und Eindampfen der resultierenden Lösung erhält man reine *d*-Arabinose; $[\alpha]_{D_{16}} = -100^\circ 36'$ statt -104° . Die nicht krystallisierende Mutterlauge wurde über Schwefelsäure zum Sirup verdunstet und ergab bei der Spaltung eine rechtsdrehende Lösung, die

l-Arabinose neben unzerlegtem Racemkörper enthält. — Ein geeigneteres Material für diese Hydrazinversuche dürfte das optisch aktive Amylphenylhydrazin sein, das sich aus dem *d*-2-Methylbutanol-1 darstellen läßt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1192.) β

Über die optische Aktivität des Hämoglobins und des Globins.

Von Arthur Gamgee und Croft Hill.

Während nach den bisherigen Beobachtungen die Eiweißkörper sich als linksdrehend gezeigt hatten, haben die Verf. gefunden, daß das Hämoglobin ein rechtsdrehender Eiweißkörper ist mit einem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_C = +10,4^\circ$, und ferner, daß Oxyhämoglobin und Kohlenoxyd-Hämoglobin die gleiche spezifische Drehung zeigen. Das zur Klasse der Histone gehörige Spaltungsprodukt des Hämoglobins, das Globin, ist dagegen, wie alle bisher untersuchten Eiweißkörper, linksdrehend und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_C = -54,2^\circ$. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 913.) β

Die optische Aktivität der Nucleoproteide des Pankreas, des Thymus und der Nebennieren.

Von Arthur Gamgee und Walter Jones.

Die Verf. haben beobachtet, daß die Nucleoproteide des Pankreas, des Thymus und der Nebennieren rechtsdrehend sind, und zwar besitzen sie ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +37,58^\circ$ (Nucleohiston aus Thymus) und $[\alpha]_D = +97,9^\circ$ (Hammarstens Nucleoproteid aus Pankreas). Ferner ergab sich, daß, wenn ein Nucleoproteid durch Abspaltung eines Teiles der in ihm enthaltenen Eiweißmolekeln in ein Nuclein übergeführt wird, sein spezifisches Drehungsvermögen zunimmt. Die Verf. vermuten, daß alle Nucleoproteide und die daraus bestehenden Nucleine eine Klasse von rechtsdrehenden Eiweißkörpern bilden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 914.) β

Kondensationen von *p*-Chlorbenzylcyanid und aromatischen Säureestern durch Natriumäthylat. Von R. von Walther und L. Hirschberg. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 377.)

Zur Kenntnis des Phenylhydrazoncyanessigesters und seiner Homologen, sowie des Benzolazocyanessigesters. Von Hans Weißbach. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 395.)

Studien über Ringschließung. Erste Abhandlung. Von Richard Meyer. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 1.)

Aus dem Gebiete der zyklischen Verbindungen: Über einige Derivate des Zykloheptans. Von Markownikoff. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden¹⁵⁾. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 59.)

Über die Konstitution des Mononitrosoorcins. Von Ferd. Henrich. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 882.)

Über die beiden Mononitroderivate des Orcins. Von Ferd. Henrich und W. Meyer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 885.)

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf den Monomethyläther des Orcins. Von Ferd. Henrich und G. Nachtigall. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 889.)

Beiträge zur Frage der Isozimtsäure. Von A. Michael und W. W. Garner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 900.)

Synthesen mit Diazobenzolimid. (III. Mittel.) Von O. Dimroth. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 909.)

Das *p*-Methoxyphenylacetylen und einige Derivate desselben. Von Franz Kunckell und K. Eras. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 915.)

Über die Konstitution der bei der Reduktion von α -Oxidiphenylbutyrolacton entstehenden Säure $C_{16}H_{14}O_3$. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 916.)

Über die direkte Wanderung der Hydroxylgruppe von α - in γ -Stellung. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 919.)

Beitrag zur Kenntnis des Pentolringes. Von E. B. Auerbach. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 933.)

Über die von R. Schiff aus Acetessigestern und Benzylidenanilin gewonnenen Additionsprodukte. Von Francis E. Francis. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 937.)

Über die Additionsprodukte aus Benzylidenanilin und Acetessigsäuremethylester. Von M. Taylor. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 941.)

Notiz über die 2-Methyl-2-oxadipinsäure. Von P. Duden und R. Freytag. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 953.)

Über ein Kondensationsprodukt aus Diacetyl und Oxalester. Von Otto Diels. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 957.)

Über den symmetrischen Trinitrobenzaldehyd. Von Franz Sachs und Willibald Everding. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 959.)

Über Dekazyklen (Trinaphthylenbenzol), einen neuen hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoff, und über Dinaphthylenthiophen, einen roten Thiokörper. Von Karl Dziewoński. Hierüber ist bereits berichtet worden¹⁶⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 962.)

Über die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol. Von P. Bachmann und K. Dziewoński. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 971.)

Über einige Amidoderivate der Phthalsäure. Von A. Piutti und G. Abati. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 37, 996.)

¹²⁾ τὸ κῦρος, der Kern einer Sache im bildlichen Sinne.

¹³⁾ Lieb. Ann. Chem. 1899. 307, 40.

¹⁴⁾ D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 2377.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1902. 26, 1223.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 124.

4. Analytische Chemie.

Bestimmung von Phosphor im Ferrophosphor durch direkte Fällung mit Magnesiamischung.

Von Phil. Reimen und J. Meunier.

Man löst 0,2 g Ferrophosphor in Königswasser, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab. Das Filtrat (etwa 150—200 ccm) versetzt man mit 50 ccm einer Zitronensäurelösung (150 g in 1 l), gibt Ammoniak im Überschuß zu und fällt mit Magnesiamischung. Man rührt mit einem Glasstabe 5—10 Min., läßt kalt 2—4 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht des Niederschlages $\times 0,279 \times 5 \times 100$ ergibt den Prozentgehalt der Legierung an Phosphor. Die durch Beleganalysen erwiesene Übereinstimmung zwischen Bestimmungen nach der Molybdänmethode und der direkten Fällung ist eine sehr gute. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 573.) *u*

Die Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft.

Von Spitta.

Die bisherigen quantitativen Methoden erscheinen dem Verf. zu unständig. Sein Verfahren ist eine Modifikation der Verbrennung mit Palladiumasbest. Der Apparat besteht aus einer Oxydations- und einer Kontrollflasche. Beide fassen gleichmäßig 10—11 l, haben weiten Hals, in den luftdicht ein Verschlußstück eingeschliffen ist; dasselbe wird durchbohrt von 2 eingeschmolzenen Glasröhren, von denen eine dicht unter der Kappe endet, die andere kurz oberhalb des Bodens und so gebogen ist, daß das Ende im äußersten Winkel des Flaschenbodens liegt. Beide Röhren sind außerhalb der Flasche durch Glashähne verschlossen. Bei der Oxydationsflasche wird das Verschlußstück ferner durchbohrt von 2 etwa 2 mm starken, luftdicht eingekitteten Kupferdrähten verschiedener Länge; der längere trägt am unteren Ende angelötet ein platinirtes trichterförmiges Kupferblech, welches dem unteren Pole des Oxydationskörpers als Stütze dient; der kürzere trägt einen Haken, an welchem der obere Teil des Oxydationskörpers befestigt wird. Dieser besteht aus einem etwa 14 mm im Durchmesser haltenden, etwa 19 cm langen zylindrischen Gefäße von gut gekühltem Glase, in das von oben her ein die Skala von 100—360° aufweisendes, von 5 zu 5° geteiltes Thermometer eingeschmolzen ist; der eingeschmolzene Teil dieses Thermometers ist von einer Spirale aus 0,5—0,75 mm starkem Nickelindraht umgeben, der oben und unten mit je einer kräftigen, in das Glas eingeschmolzenen Platinöse in Verbindung steht. Der Glaszylinder trägt am unteren Ende außen einen Wulst, auf welchen sich der überschiebende, mit Palladium präparierte Metallzylinder stützt. Dieser, 80 cm lang und von der erforderlichen Weite, um ziemlich anliegend sich über den Glaszylinder zu schieben (16 mm Durchmesser), besteht aus genietetem Silberblech, dessen Außenfläche in genau vorgeschriebener Weise mit schwarzem metallischen Palladium überzogen wird. Die Platinösen des Glaszylinders werden nach Überschieben des Metallzylinders an die Kupferdrähte sicher befestigt, dann wird das ganze Verschlußstück auf die Flasche gesetzt und die herausragenden Kupferdrähte mit den Polen einer Stromquelle in Verbindung gebracht. Es erwärmt sich dann, je nach der Stromspannung, die Nickelinspirale mehr oder weniger, demgemäß auch die damit in Berührung befindlichen Teile und schließlich an der Palladiumoberfläche auch die Luft, welche dadurch in Zirkulation gerät, so daß allmählich alle Teile mit der heißen Palladiumfläche in Berührung kommen. Das in der Luft enthaltene Kohlenoxyd verbrennt dabei zu Kohlensäure, welche sich dem abgeschlossenen Luftquantum beimengt und dessen Azidität erhöht. Um nur Kohlenoxyd und keine anderen organischen Bestandteile der Luft zu verbrennen, muß eine bestimmte Temperatur eingehalten werden, zweckmäßig 160°. Es verbrennt nämlich in Luft an erhitztem Palladium Kohlenoxyd von 125° an, Benzoldämpfe zwischen 210 und 220°, Alkoholdämpfe bei 220—230°, Äthyläther bei 180—200°, Petroleumäther bei 190—210°, Acetylen bei 250—300°, Äthylen noch nicht bei 300°. Der zu untersuchenden Luft muß eine kleine Menge Wasserstoff zugefügt werden, da sonst das Kohlenoxyd nicht oder nur sehr langsam vollständig verbrennt. Die zu untersuchende Luft mit diesem Zusatze wird sowohl in die Oxydations-, wie in die zweckmäßig mit einem Luftthermometer versehene Kontrollflasche in üblicher Weise eingeleitet. Wenn sie sehr reich an Kohlensäure ist, läßt man sie vorher über Natronkalk gehen. Nach beendeter Operation wird der Inhalt jeder Flasche mit einem bestimmten Volumen Barytwasser behandelt und dieses mit Oxalsäure in Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Die Differenz der so ermittelten Kohlensäurewerte gibt dann die Menge der aus dem Kohlenoxyd entstandenen Säure an. (Arch. Hyg. 1903. 46, 284.) *sp*

Kohlenoxydbestimmung in Grubenwettern.

Von A. Fillunger.

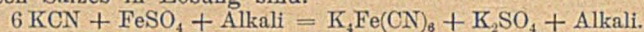
Der Nachweis geringer Spuren von Kohlenoxyd in Grubenwettern der Kohlenruben kann unter Umständen von großer praktischer Bedeutung sein, da die beginnende Brühung der Kohlen rechtzeitig erkannt werden kann, andererseits ist auch die schnelle Kenntnis des Kohlenoxydgehaltes in Brandwettern von Wert. Beim Nachweise sehr

geringer Mengen Kohlenoxyd ist man auf die Blutprobe oder die unzuverlässige Palladiumchlorürreaktion angewiesen. Molterski und Nowicki haben folgendes einfache Verfahren ausgearbeitet: Man leitet eine gemessene Menge kohlenstoffsaures, aber kohlenoxydhaltiges Gasgemisch über Jodsäureanhydrid (J_2O_5), welches auf 120—150° erwärmt ist. Kohlenoxyd wird unter Jodabscheidung zu Kohlensäure oxydiert: $J_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + J_2$. Die leichten und schweren Kohlenwasserstoffe zersetzen sich dabei nicht, Jod wird an metallisches Silber gebunden, Kohlensäure wird in Barytlauge aufgefangen und titriert. Der so von CO und CO_2 befreite Gasrest kann dann zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe über glühendem Kupferoxyd verbrannt werden. Verf. führt eine Reihe Beleganalysen an, deren Fehler 0,01—0,10 Proz. betragen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 216.) *u*

Bestimmung von Cyankalium.

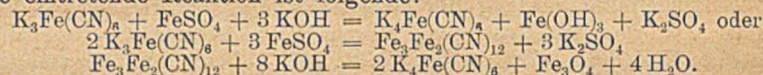
Von Alfred Adair.

Die Silbermethode ist zur Bestimmung des Cyans in Cyankalium bei Gegenwart von Verunreinigungen ungeeignet. Nachstehende Methode war ursprünglich bestimmt zur Beurteilung von unreinem Ferrocyanid. Die Methode ist nicht so schnell ausführbar wie die Silberbestimmung, dagegen üben etwa vorhandene Cyanate, Sulfocyanate, Sulfide und Chloride, auch wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind, keinen nennenswerten Einfluß auf die Bestimmung aus. Das Prinzip der Methode besteht darin, das Cyanid in Ferrocyanid zu verwandeln und dieses in Gegenwart von Schwefelsäure zu oxydieren. Die Bestimmung ist in 15 Min. ausführbar. Man benötigt eine 25-proz. Ätzkalilauge, 20-proz. Schwefelsäure, gesättigte Ferrosulfat- und gesättigte Permanganatlösung; außerdem $\frac{n}{10}$ -Permanganat (1 ccm = 0,156 g CN). Man löst 10 g Cyankalium in einer Literflasche in 200 ccm Wasser auf, setzt 2 ccm der Alkalilauge und mehrmals je 5 ccm der Ferrosulfatlösung zu, bis 12 g des festen Salzes in Lösung sind.



Auf Zusatz von Schwefelsäure bildet sich Berliner Blau. Nun setzt man 15 ccm Schwefelsäure und so viel von der gesättigten Permanganatlösung zu, bis die Farbe bestehen bleibt. (Wird mehr Permanganat als 1 g gebraucht, so muß auch der Schwefelsäuregehalt erhöht werden, immer 15 ccm für 1 g.) Bei Gegenwart von viel Sulfocyanid läßt man $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen.

$5K_4Fe(CN)_6 + 4H_2SO_4 + KMnO_4 = 5K_3Fe(CN)_6 + 3K_2SO_4 + MnSO_4 + 4H_2O$. Sodann gibt man wieder Ferrosulfatlösung, entsprechend 15 g, hinzu und sofort noch 15 ccm Alkalilauge, schüttelt und füllt zur Marke auf. Die eintretende Reaktion ist folgende:



Man filtriert durch ein großes Faltenfilter, nimmt 500 ccm zur Titration, setzt 20 ccm H_2SO_4 zu und titriert mit der Permanganatlösung. Der Einfluß des Niederschlages ist gering. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 563.) *u*

Zur klinischen Bestimmung des Gesamtgehaltes von Purin im Harn mittels Purinometers.

Von Walker Hall.

Erforderlich sind die folgenden Lösungen: I. Ludwigs Magnesiamischung 100 ccm, Ammoniak (20-proz.) 100 ccm, Talkum 10 g. II. Argent. nitric. 1 g, Ammoniak (stark) 100 ccm, Talkum 5 g, destilliertes Wasser 100 ccm. — Das Purinometer ist in der Hauptsache ein graduierter Zylinder, der durch einen mit gleich weitem Bohrloch versehenen Hahn in zwei Hälften geteilt ist. Der gesamte Tagesharn wird vom Eiweiß befreit, dann werden davon 90 ccm nebst 20 ccm Lösung I bei geschlossenem Hahn in das Purinometer gefüllt. Die Phosphate fallen sofort aus, worauf der Hahn geöffnet wird. In 10 Min. sind die Phosphate im unteren Teile sedimentiert. Nun wird der Hahn wieder geschlossen und Lösung II bis zur Marke 100 zugefügt. Der entstehende Niederschlag ist eine Mischung von Chlorsilber und Purinsilber; ersteres löst sich im Überschusse des vorhandenen Ammoniaks, zumal beim Schütteln. Man läßt den Apparat vor Licht geschützt am besten 24 Std. stehen. Dann wird die Menge des Niederschlages in ccm abgelesen, mit 1,5 und einer empirischen, für jeden Apparat besonders ermittelten Größe multipliziert. So gewinnt man den Prozentgehalt, aus dem sich der Puringehalt der täglichen Harnmenge leicht berechnen läßt. Für Harn von spezifischen Gewichten unter 1,015 oder über 1,025 ergeben sich Abweichungen, die angeblich leicht abzuschätzen sind. (Wiener klin. Wochenschr. 1903. 16, 411.)

Wieder einmal eines jener klinischen Verfahren, welche kritiklose Ärzte zur Ermittlung unzuverlässiger Werte verleiten können. *sp*

5. Nahrungsmittelchemie.

Über die Unterscheidung roher von gekochter Milch vermittlels der Guajaktinktur.

Von Julius Zink.

Angesichts der in bezug auf die Brauchbarkeit der Guajakreaktion gegenwärtig noch herrschenden Meinungsverschiedenheiten erschien es dem Verf. für angezeigt, das Wesentlichste seiner hierbei gemachten

Erfahrungen bekannt zu geben, um zur weiteren Klärung der Frage beizutragen. Aus diesen Mitteilungen geht folgendes hervor: 1. Die Ausführung der Reaktion als Mischprobe, wie sie Arnold und Ostertag vorgeschlagen haben, kann zu Täuschungen Anlaß geben, da bei nachweislich ungekochter Milch die Blaufärbung zuweilen ausbleibt. 2. Die Ausführung der Reaktion als Schichtprobe ist wegen ihrer größeren Empfindlichkeit der Mischprobe unbedingt vorzuziehen. Empfehlenswert ist es, wie Weber angibt, die Tinktur tropfenweise auf die Milch fallen zu lassen, damit eine gelinde Mischung beider Komponenten eintritt. 3. Mit 10-proz. oder besser 5-proz. Tinkturen entstehen reinere Blaufärbungen als mit 20-proz. Tinkturen. Alkohol scheint das geeignetste Lösungsmittel für Guajakharz zu sein. Bezüglich des Acetons liegen genügende Erfahrungen noch nicht vor. 4. Frisch bereitete Guajaktinktur gibt mit roher Milch keine Blaufärbung, nach längerem Stehen, namentlich bei Luft- oder Lichtzutritt, nimmt die Tinktur allmählich die rohe Milch bläuende Eigenschaft an, welche sie dann viele Jahre beibehalten kann. — Verf. stellte auch die Wirkung des Wasserstoffsperoxydes auf die Guajakreaktion fest, welche sich nach den bislang gesammelten Erfahrungen, wie folgt, zusammenfassen läßt: Der Zusatz einiger Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffsperoxyd bewirkt bei ungekochter Milch bei Verwendung frisch bereiteter und anderer an und für sich nicht reaktionsfähiger Guajaktinktur eine deutliche Blaufärbung. Bei Anwendung von bereits aktiver Guajaktinktur wird eine wesentlich höhere Empfindlichkeit und intensivere, länger haltbare Färbung erzielt, als dies ohne den Zusatz von Wasserstoffsperoxyd der Fall sein würde. Bei gekochter Milch entsteht auch nach stundenlangem Stehen keine Blaufärbung. Empfehlenswert ist es, die Reaktion als Zonenreaktion auszuführen, da sich bei der Mischungsprobe zuweilen eine gewisse Reaktionsträgheit bemerkbar macht, deren Ursache noch nicht völlig aufgeklärt ist. Der Zusatz ätherischer Öle, Terpentinöl, Lavendelöl usw., ist bei der Mischprobe von nur geringer Wirkung. (Milch-Ztg. 1903. 32, 193, 209.)

Über die Methode der Analyse und den Gehalt flüchtiger und nichtflüchtiger Fettsäuren in der Kuhbutter.

Von Iwan Schirokich.

Nach den Untersuchungen des Verf. ist es sowohl nach der Methode von Hehner, als auch nach der von Delikan und Palienco erstens unmöglich, die ganze Menge der nichtflüchtigen Säuren zu erhalten, und zweitens ist die Ausführung der ganzen Analyse eine sehr langwierige. Deshalb hat er die Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren nach einer Methode ausgeführt, welche sich wesentlich von den obengenannten unterscheidet. Das Abwägen des Fettes und die Verseifung desselben führt er, den allgemein bekannten Anweisungen der deutschen Autoren folgend, im Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt aus. Wenn die Verseifung erfolgt und der Alkohol vollkommen entfernt ist, gießt man in den Kolben 20—30 ccm destillierten Wassers, alsdann wird der Kolben auf einem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Seife sich vollkommen gelöst hat und ganz klar wird. Wenn dies erreicht ist, gießt man zur Zersetzung der Seife 30—40 ccm 10-proz. Weinsäurelösung zu und erwärmt von neuem so lange, bis die nichtflüchtigen Säuren nicht mehr auf der Oberfläche in Gestalt einer durchsichtigen Schicht schwimmen. Das ganze im Kolben befindliche Wasser und die flüchtigen Säuren werden nun eingedampft; da hierbei starke Stöße unvermeidlich sind, so muß man während der ganzen Zeit der Eindampfung vom Anfang bis zum Ende den Kolben in den Händen halten, beständig den Inhalt schüttelnd, und direkt auf dem Brenner erwärmen. In 8—10 Minuten wird das ganze Wasser entfernt sein, und im Kolben bleiben zurück: ein krystallinischer Bodensatz von saurem weinsäurem Kalium, eine Schicht fetter Säuren, freie Weinsäure und möglicherweise Spuren von Wasser. Um letzteres gänzlich zu entfernen, wird der Kolben in einen Dampftrockenschrank gestellt und nach $\frac{1}{2}$ —2-stünd. Stehen im Exsikkator erkalten gelassen, wonach zum Absondern der nichtflüchtigen Säuren Äther zugegossen wird. Man erhält ein durchsichtiges Extrakt ohne Flocken, welches rasch durch ein trockenes Filter in einen ausgetrockneten, abgewogenen Kolben filtriert wird. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert ist, wird der Kolben im Dampftrockenschranke getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und der Gehalt der nichtflüchtigen Säuren in Prozenten ausgerechnet. Wenn die erhaltenen nichtflüchtigen Säuren abgewogen sind, wird entweder für ihre ganze Menge oder nur für ein bestimmtes abgewogenes Quantum das Sättigungsäquivalent ausgerechnet. Die Menge in mg an Ätzkali, welche zur Verseifung nötig war, wird auf die verwendeten Säuren und auf das anfangs angewendete Fett umgerechnet. Die flüchtigen Fettsäuren werden auf folgende Weise bestimmt: Die Verseifung des Fettes wird wie gewöhnlich bewirkt, und zur Zersetzung der Seife wird das erforderliche Quantum 10-proz. Weinsäure zugefügt. Der Kolben wird mit einem Pfropfen, durch welchen 2 Röhren gehen, geschlossen; die eine, die kürzere, vereinigt den Kolben mit einem Kühler, die andere, die längere, reicht fast bis zum Boden des Kolbens und dient zur Leitung des Dampfes. Auf diese Weise werden die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert. Um das Destillat durchsichtig und nicht opalisierend

zu erhalten, darf man anfangs den Dampf nur sehr schwach durchströmen lassen und den Kolben nicht sehr stark erwärmen. Nachdem die flüchtigen Säuren abdestilliert sind (es müssen wenigstens 400 ccm Destillat gewonnen werden), titriert man wie gewöhnlich mit $\frac{1}{2}$ -Natriumhydroxydlösung und berechnet, wie viel mg KOH zur Verseifung der flüchtigen Säuren in 1 g Fett erforderlich sind.

Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren bleiben im Kolben die unlöslichen Säuren zurück, welche man, ohne eine neue Portion zuzuwägen, bestimmen kann. Unabhängig von der Bestimmung der Menge KOH, welche zur Verseifung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren in 1 g Fett gemacht wird, bringt Verf. auch die Bestimmung der Köttstorferschen Zahl des Fettes zur Ausführung. Auf diese Weise erhält man drei Zahlen, von welchen, wenn alles genau gemacht würde und die Butter frisch war, die Summe der zwei ersten fast der dritten gleich ist. In einer nicht frischen Butter, für welche der Gehalt an freier Säure bestimmt wird, können diese Zahlen um ein unbedeutendes abweichen, was man dem Vorhandensein an Milchsäure zuschreiben hat. Neben obigen Bestimmungen stellt Verf. auch noch die Jodzahl des Fettes fest, und eine ebensolche Bestimmung macht er auch für die erhaltenen nichtflüchtigen Säuren. — Verf. führt zum Schluß die Resultate der Analyse einiger Butterproben an. Er zieht aus den mitgeteilten Zahlen u. a. folgende Schlüsse: Wenn man nach der von ihm vorgeschlagenen Methode die flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren und die Verseifungszahl des Fettes bestimmt, so erhält man in der Tat eine Reihe von Zahlen, welche einander zu kontrollieren im stande sind. Wenn man nach der vom Verf. vorgeschlagenen Art die Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren vornimmt und die zu ihrer Verseifung erforderlichen Laugenmengen bestimmt, so ist es viel leichter als bisher möglich, den Gehalt des untersuchten Fettes an Naturbutter festzustellen und demgemäß etwa vorliegende Verfälschungen aufzudecken. Die Auffassung, daß bei der Beurteilung der Qualität der Butter die flüchtigen Säuren in erster Linie ins Auge zu fassen seien und die nichtflüchtigen oder unlöslichen Säuren mehr oder weniger ignoriert werden könnten, muß nach dem Gesagten als unzutreffend bezeichnet werden. (Milch-Ztg. 1903. 32, 177.)

Einfache Milchuntersuchung. Von W. Hübner. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 364.)

6. Agrikulturchemie.

Über die Wirksamkeit der Phosphorsäure in verschiedenen Phosphaten.

Von O. Böttcher.

Als Ersatz von Thomasmehl sind in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten Rohphosphate empfohlen worden, Agrikulturphosphat, belgisches Kreidephosphat, Forselles-Phosphat und Phosphatmehl, weshalb es Verf. für angezeigt hielt, diese Düngemittel durch Vegetationsversuche auf ihren Wirkungswert zu prüfen im Vergleich mit Doppelsuperphosphat. Es enthielten:

1. Doppelsuperphosphat	35,40 Proz. wasserlösl. Phosphorsäure.
2. Agrikulturphosphat I	18,60 Proz. Gesamt-Phosphorsäure und 46,64 Proz. kohlen-sauren Kalk.
3. " II	19,50 Proz. Gesamt-Phosphorsäure und 8,25 Proz. kohlen-sauren Kalk.
4. Belgisches Kreidephosphat	17,79 Proz. Gesamt-Phosphorsäure und 46,16 Proz. kohlen-sauren Kalk.
5. Forselles-Phosphat	13,55 Proz. Gesamt-Phosphorsäure und 2,06 Proz. kohlen-sauren Kalk.
6. Phosphatmehl, Sternmarke	19,10 Proz. Gesamt-Phosphorsäure und 27,10 Proz. kohlen-sauren Kalk.

Das Forselles-Phosphat stammt aus Christiania und wird nach einem patentierten Verfahren zur Erzeugung eines phosphorsäurereichen Düngemittels gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roheisen erhalten. Das Phosphatmehl, Sternmarke, besteht hauptsächlich aus Rohphosphat, welches, um ihm die Farbe von Thomasmehl zu geben, mit Kohle gefärbt ist. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Agrikulturphosphate, das belgische Kreidephosphat, das Forselles-Phosphat und das Phosphatmehl, Sternmarke, sehr schwer lösliche Phosphate sind, welche auf gewöhnlichen, von Natur nicht sauren Böden das Thomasmehl absolut nicht ersetzen können, da sie auf solchen Bodenarten nur eine sehr geringe Wirkung zeigen. Dies gilt auch von allen Rohphosphaten, auch vom Algierphosphat, welches bereits früher in Möckern auf seine Wirksamkeit geprüft worden ist. Setzt man die Mehrerträge, die durch 1 g wasserlöslicher Phosphorsäure in Form von Doppelsuperphosphat erzielt worden sind, gleich 100, so berechnet sich das Wirkungsverhältnis der übrigen Phosphate folgendermaßen:

	Einfache Phosphatgabe	Doppelte Phosphatgabe
Doppelsuperphosphat	100	100
Agrikulturphosphat I	6	6
" II	12	12
Belgisches Kreidephosphat	10	12
Forselles-Phosphat	28	24
Phosphatmehl, Sternmarke	33	20.

Algierphosphat zeigte bei den früheren Versuchen eine Wirksamkeit, welche 35—39 Proz. von derjenigen der wasserlöslichen Phosphorsäure des Doppelsuperphosphates betrug. Die in den Ernten ausgeführten Phosphorsäurebestimmungen zeigen ebenfalls, daß die Phosphorsäure in den verschiedenen Rohphosphaten sehr schlecht ausgenutzt worden ist. Auch die von anderen Autoren ausgeführten Versuche mit verschiedenen Rohphosphaten haben zu denselben Resultaten wie die des Verf. geführt. Ferner hat Verf. Vegetationsversuche mit Thomasmehl ausgeführt und zwar mit einem solchen, welches sehr viele zitronensäurelösliche Phosphorsäure enthielt, und einem solchen, von welchem sich nur wenig in Zitronensäure löste. Es enthielt:

Thomasmehl II	12,2	Proz. Gesamt-Phosphorsäure
	und 11,4	„ zitronensäurelösliche Phosphorsäure.
Thomasmehl III	16,1	Proz. Gesamt-Phosphorsäure
	und 5,9	„ zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Setzt man den Mehrertrag, welcher durch 1 g wasserlösliche Phosphorsäure im Doppelsuperphosphat erzielt worden ist, gleich 100, so berechnet sich nach diesen Versuchen das Wirkungsverhältnis der beiden Thomasmehle, wie folgt: Doppelsuperphosphat = 100, Thomasmehl II = 98, Thomasmehl III = 14. Diese Versuche widerlegen deutlich die Ansichten von Dafert und Reitmair, daß die Phosphorsäurewirkung der hochcitratlöslichen Thomasmehle keine bessere als diejenige der niedrigprozentigen sei, und daß das Wertbestimmende für die Thomasmehle in ihrem Gehalte an Gesamt-Phosphorsäure liege, und bestätigen die Schlußfolgerungen von von Lorentz, daß das wertbestimmende Moment bei den Thomasmehlen in ihrem Gehalte an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure zu erblicken ist, wie Wagner bereits früher festgestellt hat. (Illustr. landw. Ztg. 1903. 23, 345.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Zur Löslichkeit des Phosphors.

Von C. Stich.

Genauere Angaben über die Löslichkeit des Phosphors fehlten bisher. Nach den Versuchen des Verf. befinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (15°) in 100 g gesättigter Lösung bei:

Mandelöl	1,25	g Phosphor.
Olensäure	1,06	„
Paraffin	1,45	„
Wasser	0,0003	„
offizineller Essigsäure	0,105	„

(Pharm. Ztg. 1903. 48, 343.)

Nachweis von Peroxyden im Äther.

Von A. Jorissen.

Verf. verwendet folgendes Reagens: Man bringt in eine kleine Porzellanschale 10 cg pulverisierte Vanadinsäure und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Man erhitzt auf dem Dampfbade 10—15 Min., läßt erkalten, gibt etwas Wasser hinzu und gießt den Inhalt der Schale in einen kleinen Kolben von 50 ccm Inhalt, indem man nicht gelöste Anteile der Vanadinsäure aus der Schale sorgfältig löst. Man füllt auf 50 ccm mit Wasser auf und schüttelt wiederholt. Nach einiger Zeit ist alle Vanadinsäure gelöst, und die Flüssigkeit ist grünlich blau. Sie behält sehr lange Zeit ihre Eigenschaften. — Um Wasserstoffsperoxyd nun im Äther mit Hilfe dieses Reagens nachzuweisen, gießt man in ein Reagenrohr 1—2 ccm von dieser schwefelsauren Lösung, danach 5—10 ccm des zu prüfenden Äthers und schüttelt kräftig. Wenn der Äther Wasserstoffsperoxyd enthält, nimmt das sich auf dem Boden des Reagenrohres ansammelnde Reagens eine rosa bis blutrote Farbe an, je nachdem das Produkt mehr oder weniger reich an Superoxyd ist. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Journ. Pharm. Liège 1903. 10, No. 2.)

Paraffinum solidum.

Von Thede.

Verf. plädiert dafür, daß das vom D. A.-B. IV als Paraffin. solidum bezeichnete Fabrikat, welches aber in Wirklichkeit nicht Paraffin, sondern Ceresin ist, auch als solches bezeichnet werde. Festes Paraffin könne höchstens vom Schmp. 65—66° sein, während man Ceresine — D. A.-B. IV verlangt Schmp. 74—80° — von mehr als 80° Schmp. kenne. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 373.)

Zur Prüfung des Lebertrans.

Von H. Wiebelitz.

Verf. bespricht die Forderungen des D. A.-B. IV. Die „blaßgelbe“ Farbe stimmt gewöhnlich, wird aber modifiziert in den verschiedenen Jahren, wie es scheint, durch die Magerkeit der Lebern; so ist der Tran in diesem Jahre wesentlich gefärbter. Das spezifische Gewicht fand Verf. immer in den vorgeschriebenen Grenzen 0,926—0,931. — Bezüglich der Kremelschen Probe (15 Tropfen mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färben sich beim Schütteln feurigrosa, später zitronengelb) will Verf. dies „später“ auf mehrere Stunden ausgedehnt wissen. Die Elaïdprobe hält Verf. nicht für berechtigt, zumal nicht in ihrer Ausdehnung auf 1—2 Tage. — Die Verseifungszahl fand Verf. meist zwischen 184 bis 187, und er stimmt der Maximalzahl 196 des D. A.-B. IV zu. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 363.)

Zur Kenntnis der Früchte von *Elaeis guineensis* und der daraus gewonnenen Öle: des Palmöles und des Palmkernöles.

Von G. Fendler.

Die Ölpalme, *Elaeis guineensis*, ist die wichtigste Nutzpflanze der Waldregion von West- und Zentralafrika. Die Traubenfruchtstände der Ölpalme erreichen ganz beträchtliche Dimensionen und bis zu 50 kg Gewicht. Das Fruchtfleisch liefert das Palmöl, die von der Schale befreiten Samen liefern das Palmkernöl. Verf. hat die Früchte von 4 in Togo vorkommenden Varietäten der Ölpalme untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

Das Fruchtfleisch enthielt:	Bezeichnung der Varietäten:			
	1. De	2. De de bakul	3. Se de	4. Afa de
Ol	66,5	58,5	59,2	62,9
Feuchtigkeit	5,3	5,7	6,9	5,6
Rückstände	28,2	35,8	33,9	31,5
Die Kerne enthielten:				
Ol	43,7	49,1	49,2	45,5
Feuchtigkeit	8,2	6,5	5,9	6,5
Rückstände	48,1	44,4	44,9	48,0
Konstanten des Palmöles:				
Schmelzpunkt	42°	43°	41°	35°
Erstarrungspunkt	38°	39°	37°	31°
Verseifungszahl	205,52	203,78	201,9	200,8
Säuregrad	191,7	195,3	196,4	202,8
Freie Säure (Olsäure)	54,06	55,07	55,38	57,18
Reichert-Meißlsche Zahl	0,857	0,742	1,37	0,90
Jodzahl	53,38	53,18	57,44	55,68
Konstanten des Palmkernöles:				
Schmelzpunkt	30°	28,5°	29°	28°
Erstarrungspunkt	23°	24°	23°	24°
Verseifungszahl	248,77	249,39	250,00	246,31
Säuregrad	18,2	13,2	12,6	11,7
Freie Säure (Olsäure)	4,13	3,72	3,55	3,19
Reichert-Meißlsche Zahl	5,85	6,34	6,22	6,82
Jodzahl	14,9	16,8	15,6	15,4

Das Fruchtfleisch macht je nach der Varietät der Palme 24—70 Proz. der ganzen Frucht aus, während die Palmkerne (von der Schale befreit) 9—25 Proz. bilden. Das frische Palmöl besitzt bei mittlerer Temperatur Butterkonsistenz, ist lebhaft gefärbt, etwa wie Orlean, und wird in Europa in beträchtlichem Umfange in der Seifen- und Kerzenfabrikation verarbeitet. Das Palmkernöl wird fast ausschließlich in Europa durch Extraktion oder Auspressen der Kerne gewonnen. Es ist weiß, ähnelt dem Kokosfett und wird wie dieses verwendet. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 115.)

Über ein giftiges Prinzip einiger *Delphinium*-Arten.

Von G. Heyl.

Zur chemischen Untersuchung gelangten Wurzeln von *Delphinium bicolor*, *Mengiesii*, *Nelsonii* und *scopulorum* var. *stachydeum*; von letzterem auch Samen. Die Ausbeute an Alkaloid aus den Wurzeln betrug in obiger Reihenfolge 0,27, 0,35, 0,72 und 1,30 Proz., aus den Samen 1,18 Proz. Es zeigt eine curareähnliche Wirkung und wurde deshalb Delpho-Curarin genannt. Es ist jedoch kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemenge mehrerer Basen, woraus eine kristallisierte Base isoliert wurde, die aus Äther-Petroleumäther in schönen glänzenden Nadeln kristallisiert, die bei 184—185° schmelzen. Nach den Zahlen der Analyse kommt der Base die empirische Formel $C_{23}H_{33}NO_7$ zu. Nähere Untersuchung muß noch erfolgen. — Verf. erhielt ferner aus einer kleinen Probe von Zwiebeln einer kalifornischen *Zygadenus*-Art 0,4 Proz. eines bei 134—135° schmelzenden Alkaloids, welches in Wasser fast unlöslich, in Äther leicht löslich ist. (Stüd. Apoth.-Ztg. 1903, No. 28—30.)

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Myrtaceen. *Stenocalyx Michellii*, in allen tropischen Staaten kultiviert als Pitanga in verschiedenen Varietäten. Der Saft der Pitangafrüchte dient zur Bereitung von Gelee, Sirup, Wein und Essig. Im frischen Fruchtfleisch von Pitanga amarella wurden gefunden: Freie Säure 1,94, Fett 0,27, Eiweiß 0,66, Glykose 3,87, Oxalsäure 0,65, Zitronensäure 0,61, lösliche Pektinsubstanzen 0,88 Proz. Die Samen sind rundlich, von 1—1,5 cm Durchmesser, haben eine sehr dünne hellbraune Schale und weißen Kern. Sie lieferten 0,043 Proz. gelbes ätherisches Öl von aromatischem, pfefferähnlichem Geruch und scharf gewürzhaft beißendem Geschmack; ferner 0,73 Proz. weiches braunes Fett. Aus dem alkoholischen Extrakte wurde eine organische, kristallinische Substanz erhalten, die vorläufig als Pitangin bezeichnet wurde, aber noch näher untersucht werden muß. Ähnlich sind *Stenocalyx brasiliensis*, *ligustrinus* und *dysentericus*. *Myrciaria Jaboticaba*, in den Staaten Bahia, Minas, S. Paulo, Rio de Janeiro, liefert in den saftigen wohlschmeckenden Beeren ein beliebtes Obst. Die Beerenschale dient im Dekokt als Klysmata bei Dysenterie, das Dekokt der Rinde zum Gurgeln bei chronischer Angina. Eben solche Verwendung finden *M. cauliflora*, deren Früchte von allen *Jaboticaba*-Arten die wohlschmeckendsten sind, sowie einige durch Kultur erzeugte Varietäten. (D. Pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 128.)

Zur Verbesserung des Ungt. Paraffini. Von F. Hellwig. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 351.)

Hydratisierte Salicylsäure. Von R. Seifert. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 351.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über die Herkunft der Fermente im Harn.

Von M. Matthes.

In normalem Harn von Mensch und Hund läßt sich ein pepsinartiges, d. h. in saurer Lösung wirksames, eiweißspaltendes Ferment nachweisen. Dieser Nachweis gelang nicht mehr auf den verschiedenen Wegen bei einem Hunde, welchem die gesamte Magenschleimhaut operativ entfernt wurde. Daraus ist zu schließen, daß das sonst auftretende pepsinartige Ferment wirklich aus dem Magen stammendes Pepsin ist, daß dieses also resorbiert ist; diesen Schluß (der Resorbierbarkeit) kann man wohl auch auf andere Fermente ausdehnen, doch sollen auch hierauf bezügliche Versuche noch angestellt werden. (Arch. experiment. Pathol. u. Therap. 1903. 49, 107.) *sp*

Zur Kenntnis

der Arteigenheit der verschiedenen Eiweißkörper der Milch.

Von Arthur Schloßmann und Ernst Moro.

Wie die biologische Probe erkennen läßt, ist nicht nur das Casein, sondern auch das Albumin der Kuhmilch von dem der Frauenmilch verschieden. (Münchener medicin. Wochenschr. 1903. 50, 597.) *sp*

Über den Gehalt der einzelnen Eiweißfraktionen des Serums (Globuline, Euglobuline, Albumine usw.) an Cholera-Immunkörpern.

Von Alfred Wolff.

Durch genaue quantitative Verfolgung der nach dem Verfahren von R. Pfeiffer ermittelten Immunitätswerte gelangte Verf. zu Resultaten, welche den neuerdings, besonders auf Grund der Untersuchungen von Pick, geltenden Anschauungen widersprechen. Es ist danach nicht richtig oder wenigstens nicht nachweisbar, daß die Cholera-Immunkörper zu den Eiweißsubstanzen des Serums in Beziehung stehen. Die Immunkörper werden vielmehr bei den üblichen Aussalzverfahren rein mechanisch mit niedergerissen. Wenn bei Halbsättigung mit Ammoniumsulfat die verbleibende Lösung von Immunkörpern ziemlich frei wird, so ist dies auf ihre Zerstörung durch das Salz zurückzuführen, während im Niederschlage das einhüllende Globulin einen Schutz gegen diesen zerstörenden Einfluß bietet. Das geht daraus hervor, daß der Immunkörpergehalt der Lösung gleich nach der Fällung erheblich stärker ist als nach mehrstündigem Stehen und daraus, daß der im Niederschlage nachweisbare Gehalt hinter dem ursprünglichen erheblich zurückbleibt. Was speziell die Euglobulinfraktion angeht, so fanden sich in dieser noch nicht einmal sämtliche mit den Globulinen ausfällbaren Immunkörper. Deren Natur ist durch die bisherigen Untersuchungen nicht festgestellt; alle bisher sicher festgestellten Tatsachen sprechen aber dafür, daß sie enzymartige Stoffe sind, und daß der Vorgang der Bakteriolyse am ehesten mit dem Verdauungsphänomen in Analogie zu setzen ist. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 33, 703.) *sp*

Betrachtungen über Lecithin.

Von C. Massaciu.

Verf. wurde durch einen, den therapeutischen Wert des Lecithins herabsetzenden Artikel von Schaerges über Protylin und organische Phosphorpräparate¹⁷⁾ zu diesen Betrachtungen über das Lecithin veranlaßt. Lecithine bilden bekanntlich einen wichtigen Bestandteil jeder pflanzlichen und tierischen Zelle, sowie auch der Milch. Lecithin ist kein Nährmittel, sondern ein Therapeutikum, das schon in ganz geringen Mengen (0,05—0,3 g) einen Einfluß ausübt. Seine Wirkung ist keine direkt aufbauende, sondern eine zum Aufbau anregende. Das Nervensystem, in dessen Zusammensetzung das Lecithin an und für sich eine wichtige Rolle spielt, wird durch das phosphorhaltige Mittel zu größerer Arbeitsleistung angespornt, welche sich ihrerseits durch vergrößerten Stickstoffansatz kundgibt. In Übereinstimmung mit einer großen Reihe anderer Autoren hat Verf. ebenfalls diese auffallende Tatsache beobachtet und gefunden, daß geringe Mengen Lecithin bei gleichbleibender Nahrung mehr als die dreifache Stickstoffretention bedingen, während die Phosphorsäuremenge des Kotes ebenfalls eine bedeutende Verminderung erfährt (bis 32 Proz.). In dem von der chemischen Fabrik J. D. Riedel-Berlin aus Eigelb hergestellten „Lecithol“ liegt ein Lecithin von fast synthetischer Reinheit vor. (Nach einges. Separat-Abdruck aus der D. Medizinal-Ztg. 1903, No. 30.) *c*

Die Ersetzung physiologischer Kochsalzlösung durch äquimolekulare Lösungen einiger Natriumverbindungen zur Anwendung nach starkem Blutverlust.

Von E. C. van Leersum.

Dieselbe Wirkung wie die physiologische Kochsalzlösung zeigen entsprechende Lösungen von Natriumacetat, -nitrat, -format, wie dies Stokvis schon für das Bromid und Jodid gefunden hatte. Zitronensaures Natrium rief heftige Krämpfe hervor, ohne daß sich ein günstiger Einfluß auf die Atmung bemerkbar machte; das milchsäure Salz war schwach, das propionsäure etwas besser wirksam. Dextrose- und Rohrzuckerlösungen waren wirksam. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 85.) *sp*

¹⁷⁾ Pharm. Centralh. 1903. 44, 1; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 7.

Experimentelle Studien

über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. XI. Studien über „Chlorakne“.

Von K. B. Lehmann.

Chlorakne hat Herxheimer eine Hautkrankheit genannt, welche seit der Einführung der elektrolytischen Chlordarstellung mehrfach bei damit beschäftigten Arbeitern beobachtet wurde. Als Ursache der Krankheit betrachtete die Leitung einer großen Fabrik, welche die vorliegenden Versuche veranlaßte, gechlorte Kohlenstoffverbindungen, welche sich in den Gasentbindungsröhren und am Boden der Zersetzungskörper absetzen. Dafür spricht, daß die Krankheit niemals bei den Arbeitern auftrat, welche das abgeleitete Chlor verarbeiten, vorzugsweise aber bei denen, welche die Reinigung der Apparate bewirken, und daß Zahl und Intensität der Erkrankungen sehr erheblich abgenommen hat, seit man die Zellen vor der Reinigung sorgfältig auskühlen läßt und überhaupt bei niedriger Temperatur arbeitet. Die experimentelle Nachprüfung dieser Annahme durch Tierversuche hat zu keinem positiven Ergebnis geführt, nach Ansicht des Verf. wahrscheinlich deshalb, weil der richtige Einverleibungsmodus nicht gefunden wurde. (Arch. Hyg. 1903. 46, 322.) *sp*

Über die Ausscheidung des Bromhydrates durch den Harn.

Von G. Maraldi.

Die Versuche des Verf. beweisen, daß Bromal aus dem Organismus als Urobromsäure oder Tribromäthylglykuronsäure durch den Harn ausgeschieden wird. Sein Verhalten ist daher dem des Chlorals ganz gleich. Für die Ermittlung der genannten Säure verfährt Verf. nach der Methode von Vitali, wie folgt: Der Harn wird bis zur Hälfte seines Volumens eingedampft, dann werden dem Rückstande nacheinander neutrales und basisches essigsäures Blei und endlich Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Der so erhaltene, das Bleisalz der Urobromsäure enthaltende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und gewaschen, in einer Porzellanschale mit verdünnter (1:10) Schwefelsäure behandelt und die Mischung gelinde erwärmt. Nachdem die so befreite, in Lösung gehende Urobromsäure von dem das Bleisulfat enthaltenden Niederschlage durch neue Filtration abgeschieden ist, wird die saure Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Kolben am Rückflußkühler gekocht, wodurch die Urobromsäure in Glykuronsäure und Tribromäthylalkohol gespalten wird; dann wird mit Zinkpulver versetzt. Der sich entwickelnde Wasserstoff verwandelt den Triäthylalkohol in Äthylalkohol unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff. Aus der Flüssigkeit wird das Zink durch Kaliumcarbonat niedergeschlagen, und nachdem der Niederschlag abfiltriert worden ist, wird die Flüssigkeit bis zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat enthält den Äthylalkohol, welcher nach wiederholter Destillation über Calciumoxyd an seinen Reaktionen erkennbar ist; der in dem Kolben zurückbleibende Rückstand enthält das Brom als Alkalibromid. Zur Ermittlung dieses Elementes wird jener Rückstand bis zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand gegläht, um den organischen Stoff zu zerstören, dann gepulvert und mehrmals mit Alkohol erschöpft, um die Bromide zu extrahieren. Die alkoholische Lösung wird ebenfalls zur Trockne verdampft, und in dem neuen Rückstande werden die Bromverbindungen nachgewiesen. — Andere Versuche des Verf. mit dem Harn von Personen, denen Bromal dargereicht worden war, um festzustellen, ob je ein Teil des Broms unter einer anderen Verbindungsform, vielleicht als Bromoform oder als Bromid oder Bromat, den Organismus verläßt, gaben ein vollkommen negatives Resultat. (Boll. chim. farmac. 1903. 42, 81.) *z*

Einwirkung von Strychnin und Arsen auf die Keimung des Roggens (bezw. Getreides).

Von H. Kahl.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, daß das physiologisch stark wirkende Strychnin den Keimprozeß nicht behindert. Diese Tatsache eignet sich zur Darstellung strychninhaltigen Malzes (als Vertilgungsmittel von Mäusen usw.). Das mit der Strychninlösung versetzte und gekeimte Korn wurde auf einer Hürde bei 48—50° gedarrt, bei welcher Temperatur die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase am vollkommensten vor sich geht. Es wurde ein Giftmalz erhalten von angenehmem Geruch, anfänglich süßem, nachher bitterem Geschmack. Versuche mit schwach alkalischer Arsenlösung ergaben eine Verhinderung des Keimens. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 351.) *s*

Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Digitalisblätter.

Von H. Ziegenbein.

Verf. weist darauf hin, daß die Digitalisblätter ihre geschätzte Wirkung nicht allein ihrem Digoxingehalte verdanken. Dieselbe kommt der Gesamtheit der Stoffe zu und darf nicht durch die Bestimmung eines einzelnen bewertet werden. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 280.) *s*

Über Erfahrungen bei Entfettungskuren mit Borsäure.

Von K. Senz.

Verf. konnte mehrfach gute Erfolge erzielen, doch ergaben sich sowohl bezüglich des Entfettungseffektes als bezüglich der Bekömmlichkeit große individuelle Verschiedenheiten. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 158.) *sp*

Wirkung des Chinins auf die Abscheidung des Schwefels und des Stickstoffs durch die Galle.

Von A. Benedicenti.

Die Darreichung des genannten Alkaloids verursacht keine merkliche Änderung in dem Umsatze der Galle. Die Menge des in 24 Std. abgeschiedenen Schwefels und Stickstoffs, wie diejenige der gebildeten Galle und des Trockenrückstandes bleiben beinahe in den normalen Verhältnissen. (*Arch. ital. biol.* 1902. 38, 434.)

Therapeutische Erfahrungen mit Veronal.

Von M. Rosenfeld.

Die besten Erfolge wurden bei einfacher Schlaflosigkeit erzielt, ferner in Fällen, wo Mißempfindungen und Sensationen, nervöse Unruhe, Angstzustände oder leichte Depressionen die Schlaflosigkeit bedingten. Mehrfach konnte, nachdem einmal das erwünschte Resultat erzielt war, weiterhin mit kleineren Dosen der gleiche Erfolg erreicht werden. Bei chronischem Alkoholismus und Delirium tremens war der Erfolg weniger konstant, ebenso in Fällen von Katatonie und Dementia paranoides. Als Nebenwirkungen zeigten sich bei mehreren Frauen nach 1 g beträchtliche Grade von Schwindel, gelegentlich auch Brechneigung. Anderweitige Nebenwirkungen wurden selbst bei 14 Tage dauernder Darreichung nicht beobachtet, ebenso wenig trat Gewöhnung innerhalb dieser Zeit ein. Bei abwechselnder Darreichung übertrafen 0,5 und 1 g Veronal die gleichen Mengen Trional an Wirkung. (*Therapie Gegenw.* 1903. 5, 164.) *sp*

Klinische Erfahrungen über die Anwendung von Néo-Arsycodile.

Von Karl Fuchs.

Das Präparat, als dem kakodylsauren Natrium analoge Verbindung bezeichnet, wurde bei 10 Phthisikern leichteren und mittleren Grades und bei 2 Fällen von Diabetes mellitus angewendet. Bei den Phthisikern zeigte sich am auffälligsten die Vermehrung des Appetites mit ihren Folgeerscheinungen, Hebung des Körpergewichtes und des Allgemeinbefindens. Auch die Nachtschweiß wurden günstig beeinflusst, Hustenreiz verschwand, die Expektoration ging leichter vor sich, die Sputummenge verringerte sich und schwand in leichten Fällen ganz. Auch die objektiven Befunde sollen in vielen Fällen auf Besserung oder wenigstens Stillstand des Leidens hingewiesen haben. Auch bei Diabetes ergab sich subjektive Besserung und objektiv erheblicher Rückgang des Zuckergehaltes trotz nicht strenger Diät. Irgend welche unangenehme Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. (*Wiener med. Wochenschr.* 1903. 53, 805.) *sp*

Über die diuretische Wirkung des Theocins.

Von H. Kramer.

Theocin ist ein wertvolles Mittel, das zwar nicht in allen Fällen, in den geeigneten aber so rasch und kräftig wirkt, daß es die besten sonst bekannten Diuretika, wie Agurin und Diuretin, übertreffen kann. Zu wünschen wäre eine Darreichungsform, welche die leicht auftretende Übelkeit und Brechneigung vermeidet oder wenigstens vermindert. (*Münchener medicin. Wochenschr.* 1903. 50, 547.) *sp*

Zur Kenntnis der anästhesierenden Wirkung des Yohimbins (Spiegel).

Von A. Loewy und Franz Müller.

Die von Magnanini beim Kaninchen beobachtete Anästhesie¹⁸⁾ unter Hyperämie der Conjunctiva und höchstens unerheblicher Änderung der Pupillenweite wurde bestätigt. Es wurde nun eingehend die Wirkung auf Schleimhäute, sensible und motorische Nervenfasern verfolgt. Ebenso wie am Auge, wo es auch bereits praktisch mit Erfolg verwendet wurde, wirkt Yohimbin auch auf die Schleimhäute der Nase und der Zunge. Auf frei gelegte Nerven wirkt es ganz ähnlich wie Cocain. Die Erregbarkeit und Leitfähigkeit der motorischen und der sensiblen Nerven werden bei direkter Applikation der Yohimbinlösung herabgesetzt oder ganz aufgehoben. Die Anwendung auf die Nervenendigungen der Schleimhäute ruft dort Anästhesie hervor. (*Münchener medicin. Wochenschr.* 1903. 50, 633.) *sp*

Über die Möglichkeit, Meerschweinchen gegen Tuberkulose zu immunisieren. (Vorläufige Mitteilung.)

Von E. Levy.

Werden Tuberkelbazillen mit Glycerin behandelt, so erleiden sie wesentliche Änderungen der Virulenz. Schon nach zweitägiger Behandlung mit 80-proz. Glycerinlösung bei 37° werden sie unschädlich; sie erzeugen von diesem Zeitpunkte an noch Verdickungen und Abszesse, die aber schließlich wieder vollkommen ausheilen, und zwar um so schneller, je länger die Einwirkung des Glycerins dauerte. Injizierte nun Verf. Meerschweinchen zunächst 6-tägige (d. h. 6 Tage mit Glycerin behandelte) Bazillen, dann, nachdem sie sich wieder vollkommen erholt hatten, 5-tägige usw., so riefen schließlich 1-tägige nur noch einen nach 4 Wochen glatt verheilenden Abszeß hervor, während bei Kontrolltieren durch die gleichen Bazillen allgemeine Tuberkulose ausgelöst wurde. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1903. [I] 33, 701.) *sp*

¹⁸⁾ Anästhesierende Wirkung des Yohimbin Spiegel wurde zuerst von Arnold und Behrens (*Chem.-Ztg.* 1901. 25, 1033) erwähnt.

Vergleichende Untersuchungen über Antistreptokokkenserum nebst einigen Bemerkungen über die Kultur und Virulenz der Streptokokken. Von Paul Sommerfeld. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1903. [I] 33, 722.)

Über die Wirkungsgrade narkotisch wirkender, gechlorter Verbindungen der Fettreihe. Von Rudolf Zoepffel. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 89.)

Über die Wirkung einiger Kakteenalkaloide auf das Froschherz. Von A. Mogilewa. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 137.)

Versuche zur Deutung der temperaturerniedrigenden Wirkung krampferregender Gifte. III. Teil: Strychnin. Von Erich Harnack. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 157.)

Über die Alloxurkörper im Stoffwechsel bei Leukämie. Von Fr. Galdi. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 213.)

Die Spaltung des Fibrinogens bei der Fibringerinnung. Von W. Heubner. (*Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 229.)

Notiz über die relative Immunität junger Salamander gegen arsen-saure Salze. Von Oscar Loew. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol.* 1903. 49, 244.)

Über Kreosottherapie. Von O. Burwinkel. (*Allg. med. Central-Ztg.* 1903. 72, 357.)

Zur Kenntnis der Wirkung des Morphiums auf die Absonderung des Magensaftes. Von H. Holsti. (*Ztschr. klin. Med.* 1903. 49, 1.)

Über den Nährwert der Caseinklystiere nebst Bemerkungen über den Phosphor-Stoffwechsel. Von Robert Ehrström. (*Ztschr. klin. Med.* 1903. 49, 377.)

Über den Glykogengehalt der fötalen Leber. Von E. Pflüger. (*Arch. Physiol.* 1903. 95, 19.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Die Desinfektion von Wohnungen durch Formaldehyd.

Von S. Vreven.

Verf. ist der Ansicht, daß der Formaldehyd zwar noch nicht „das ideale Desinfektionsmittel ist, von dem man träumen könnte“, daß er ihm aber schon recht nahe kommt. Er bespricht zunächst allgemeine Eigenschaften und Wirkungen des Formaldehydes und dann eingehend einige der bekannten zur Desinfektion mit Formaldehyd vorgeschlagenen Apparate, so den von Flügge, von Hoton-Goebel, von Schering (Äskulap), sowie die Krell-Elbschen Carboformal-Briketts. Zum Schlusse werden die einzelnen nacheinander auszuführenden Operationen zur vollkommenen Desinfektion einer Wohnung und der darin vorhandenen Gegenstände zusammengestellt. (*Ann. Pharm.* 1903. 9, 97.) *β*

Zur Frage über die Zulässigkeit von Vorwärmvorrichtungen in Dampfsterilisatoren.

Von Richard Beckmann.

Braatz hat sich auf Grund von Rubners und eigenen Versuchen gegen solche Vorrichtungen ausgesprochen, weil an den vorgewärmten Objekten nachweislich eine Überhitzung des Wasserdampfes stattfand und dieser in solchem Zustande erfahrungsgemäß weniger wirksam ist. Bei den betreffenden Versuchen waren die Objekte im Trockenschranke, also im Strome vorgetrockneter Luft, erhitzt worden. Verf., der unter solchen Umständen zu gleichen Resultaten gelangte, hält diese nicht für maßgebend für die tatsächliche Einrichtung von Apparaten, wie den Lautenschlägerschen, in denen das Verbandmaterial in ungehinderter Kommunikation mit dem Verdampfungsraume steht, dessen Feuchtigkeitsgehalt mit steigender Wassertemperatur stetig zunimmt. Bei einer diesen Verhältnissen möglichst analogen Versuchsanordnung wurden nur geringe Temperatursteigerungen über die Siedewärme beobachtet (z. B. 0,75°), die durch den nachströmenden Dampf schnell ausgeglichen wurden. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 295.) *sp*

Über die Technik, die Konservation und den Transport der zur bakteriologischen Analyse bestimmten Wasserproben mittels frigidiferer Mischungen.

Von E. Bertarelli.

Als geeignetes und wohlfeiles Kühlmittel, wo Eis nicht zu beschaffen ist, wird Rhodanammium empfohlen. Ein zylinderförmiger Behälter, in dessen zentralem Teil eine aus 6 Metallröhren zur Aufnahme der Reagensgläser bestehende Kasette sich befindet, und dessen Boden durch eine Schraube verschlossen ist, nimmt 1200—1300 g festes Rhodanid und, nach Entnahme der Wasserproben, 1 l Wasser auf. Bei der Lösung wird eine genügend starke und anhaltende Abkühlung erzielt, daß die Wasserproben ohne wesentliche Änderung des Bakteriengehaltes 8 bis 10 Stunden erhalten werden können. Die Metallwände, welche mit der Rhodanidlösung in Berührung kommen, müssen gut verzinkt sein. (*Zentralbl. Bakteriol.* 1903. [I] 33, 746.) *sp*

Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen.

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

Die quantitative Untersuchung des mit 50 Proz. Wasser angefeuchteten Baumwollsamensmehles¹⁹⁾ ergab folgendes Resultat:

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 116.

Dauer des Versuchs:	0 Tage Proz.	7 Tage Proz.	14 Tage Proz.	21 Tage Proz.	28 Tage Proz.	42 Tage Proz.	90 Tage Proz.
Wasser	53,69	57,47	59,13	60,27	60,95	62,99	64,52
In der Trockensubstanz:							
Gesamt-Stickstoff	8,09	8,68	9,06	9,26	9,42	9,71	9,90
Reinprotein-Stickstoff	7,66	7,04	6,90	5,49	5,44	5,46	4,90
Ammoniak-Stickstoff	Spur	0,41	0,83	1,12	1,28	1,59	2,27
Albumosen-Stickstoff	0,13	0,18	0,17	0,37	0,53	0,48	0,26
Pepton- u. Basen-Stickstoff	0,30	1,05	1,16	2,26	2,44	2,18	1,47
Fett	14,02	15,79	16,11	16,96	17,39	18,03	19,28
Freie Fettsäuren	2,78	10,92	13,27	13,66	13,76	14,08	15,69
Pentosane	7,67	6,40	5,78	5,47	5,19	4,86	4,64
Rohfaser	7,54	8,66	9,80	11,78	11,83	11,52	12,40
Mineralstoffe	7,08	7,76	8,19	8,67	8,99	9,46	10,40
Flüchtige Säuren	Spur	1,02	1,39	0,83	0,53	0,84	0,84

Hiernach beträgt das bei allmählich steigender Zersetzung des Baumwollsamensmehles entstehende Atmungswasser nach 3 Monaten + 10,83 Proz., während die Trockensubstanz eine Abnahme von 30,4 Proz. erfahren hat. Schon nach 21 Tagen des Versuches sind die reduzierenden Kohlenhydrate verschwunden, während der Verlust an Pentosanen nach 90 Tagen 55,4 Proz. beträgt. Fette werden von den Bakterien nur wenig resorbiert, dagegen bewirken die Fäulnisbakterien eine Spaltung des Fettes, denn die Zunahme der freien Fettsäuren beträgt rund 300 Proz. Der Verlust an Gesamtstickstoff steigt mit dem Auftreten der peptonisierenden Bakterien und beträgt nach 90 Tagen 14,8 Proz. Von Proteinstickstoff waren in dieser Zeit 55,5 Proz. zersetzt, während der Ammoniakstickstoff bis auf 2,27 Proz. steigt. Die bei einzelnen Proben beobachtete Zunahme des Albumosen- und Peptonstickstoffs dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Fäulnis Proteinstoffe in Albumosen bzw. Peptone umgewandelt werden. Noch nicht aufgeklärt ist die ziemlich bedeutende Zunahme der Rohfaser. Mit den im feuchten Baumwollsamensmehl vorkommenden reingezüchteten Bakterien wurden Versuche an sterilisiertem Baumwollsamensmehl ausgeführt, welche die oben beschriebenen Ergebnisse bestätigen; außerdem ließ man ein bei der Fäulnis des feuchten Mehles am häufigsten auftretendes Bakterium auf Eiereiweiß, Blutfibrin, sowie auf Konglutin einwirken; in jedem Falle trat Fäulnis unter Abnahme des Gesamt- und Proteinstickstoffs ein, am stärksten wurde jedoch Eiereiweiß angegriffen. Somit zeigen Bakterien dasselbe Verhalten gegen pflanzliche und tierische Proteinstoffe. Nach weiteren Untersuchungen der Verf. treten als Zersetzungsprodukte des feuchten Baumwollsamensmehles unter Einwirkung der proteinzersetzenden Bakterien Ammoniak, flüchtige schwefelhaltige Verbindungen, primäre und sekundäre Amine, Butter- und Valeriansäure, Indol, Skatol, Phenol bzw. Kresol, Phenylpropionsäure, Phenyllessigsäure, Skatolcarbonsäure, Bernsteinsäure und aromatische Oxysäuren auf. Ob außer diesen Körpern noch ptomainartige Verbindungen entstehen, konnte nicht sicher ermittelt werden, dagegen ergaben verschiedene Tierversuche, daß Baumwollsamensmehl, welches durch Fäulnis verdorben ist, keine für den Organismus giftigen Stoffe enthält. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 241, 289.) *st*

Zur Scharlachübertragung durch Milch.

Von Karl Ekholm.

Diese Art der Infektion soll in England mehrfach beobachtet worden sein, doch sind keine einwandfreien Beweise gegeben worden. Verf. berichtet nun ausführlich über eine Epidemie, bei welcher die Wahrscheinlichkeit entschieden für die Übertragung durch Milch, mit der eine scharlachkranke Person in Berührung gekommen war, spricht. (Ztschr. klin. Med. 1903. 49, 90.) *sp*

Eine Typhusanreicherungs-methode.

Von E. Altschüler.

Verf. beschreibt eine Methode, die, im Prinzip dem Verfahren Windelbandts und Schepilewskys ähnlich, auf abwechselnder Anreicherung durch Peptonwasser und spezifischer Agglutination beruht. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 742.) *sp*

Zum Nachweis von Typhuserregern im Wasser. Von C. Hagemann. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 743.)

Zur Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung. Von Paul Theodor Müller. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 33, 749.)

Über die biologische Bedeutung der färbbaren Körnchen des Bakterieninhaltes. Von Vladislav Ruzicka. (Arch. Hyg. 1903. 46, 337.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Über die chemische Zusammensetzung des Dumortierit.

Von W. E. Ford.

Der Dumortierit war bisher nur als ein borhaltiges Aluminiumsilicat bekannt, dessen Borsäuregehalt nach früheren Analysen als wechselnd gefunden worden war. Verf. stellte nun an Material, das drei Fundorten entstammte, Analysen an. Es ergab sich hierbei, daß in den untersuchten Mineralien das Verhältnis von Kieselsäure zu Borsäure nahezu konstant war, und er glaubt daher, dem Dumortierit die Formel $Al_{18}B_2Si_4O_{44}$ zusprechen zu dürfen. Im Gegensatz zu früheren Anschauungen soll das Bor in diesem Falle basischen Charakter haben und das ebenfalls dreiwertige Aluminium ersetzen. (Ztschr. Krystallographie 1903. 37, 417.) *m*

Über Artinit,

ein neues Mineral der Asbestgruben von Val Lanterna (Veltlin).

Von L. Brugnatelli.

Verf. hat in einigen Asbestgruben des Veltlin ein bisher unbekanntes magnesiareiches Mineral entdeckt, dem er den Namen Artinit beilegte. Es entspricht nach der chemischen Analyse der Formel $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, krystallisiert monoklin und besitzt die Härte 2. (Zentralbl. Mineralogie 1903. 4, 544.) *m*

Verwandtschaft von Bromradium und Brombarium in krystallographischer Hinsicht.

Von F. Rinne.

Verf. hat zwei kleine Kryställchen von Radiumbromid $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ krystallographisch untersucht und dabei gefunden, daß es wie das entsprechende Baryumsalz monoklin krystallisiert und auch ein ähnliches Achsenverhältnis und ähnliche Flächenwinkel aufweist. Verf. zieht daraus den Schluß, daß das Radiumbromid mit dem Baryumbromid isomorph ist, eine Annahme, deren Wahrscheinlichkeit ja auch durch das chemische Verhalten beider Substanzen noch erhöht wird. (Zentralbl. Mineralogie 1903. 5, 134.) *m*

Glaubersalzschiechten im Adschidarja.

Von C. Ochsenius.

Eine russische Expedition fand in der Adschidarjabucht, an der Ostküste des Kaspischen Meeres im Untergrunde des flachen Busens, Glaubersalzschiechten, die durch Umsetzung von Chlornatrium und Magnesiumsulfat bei Winterkälte entstanden sind, und deren Mächtigkeit 2 m beträgt. Verf. glaubt, daß trotz des starken Verbrauches diese Glaubersalzlager zu einer Bedeutung nicht gelangen werden, weil unsere deutschen Salzlager genügend Chlornatrium und Bittersalz enthalten, die sich in der Kälte leicht zu Glaubersalz umsetzen lassen. (Ztschr. prakt. Geologie 1903, 11, 33.) *m*

Die Bildung der Oolithe und Rogensteine.

Von G. Linck.

Die Entstehung der in vielen geologischen Formationen verbreiteten Oolithe und Rogensteine hat schon zu mehreren umstrittenen Theorien Anlaß gegeben, von denen die Erklärungsweise als chemisch-physikalisches Sediment bisher die meisten Anhänger gefunden hatte. Verf. hat nun zur Klarlegung der Entstehungsweise jener merkwürdigen Gebilde den experimentellen Weg beschritten, und er fand dabei folgendes: 1. Im Seewasser wird der schwefelsaure Kalk durch Natrium- und Ammoniumcarbonat in der Kälte und in der Wärme als Aragonit ausgefällt, der zum größten Teile aus kleinen Sphärolithen besteht. 2. Bei Abwesenheit der sonst noch im Meerwasser enthaltenen Salze scheidet sich der schwefelsaure Kalk unter sonst gleichen Fällungsbedingungen als Kalkspat und ohne Sphärolithbildung ab. 3. Der kohlensaure Kalk scheidet sich, wenn die Grenze seiner Löslichkeit, die etwa 0,0191 Proz. $CaCO_3$ beträgt, überschritten ist, aus kaltem Meerwasser als Kalkspat ab, aus warmem aber als Aragonit, der keine sphärolithische Struktur zeigt. — Aus diesen experimentellen Untersuchungen zieht nun Verf. für die Oolithbildung folgende Schlüsse: Die Oolithe, die in ihrer Struktur den Sphärolithen entsprechen, haben sich nicht aus dem an kohlensaurem Kalk übersättigten Meerwasser gebildet, da eine Übersättigung nur sehr selten beobachtet ist und außerdem das daraus abgeschiedene Calciumcarbonat eine Sphärolithe bildet: Die Oolithe und Rogensteine haben sich vielmehr durch die Einwirkung von Natrium- und Ammoniumcarbonat — das erstere ist im Eiweiß der Meerestiere enthalten, während sich das zweite in großer Menge bei Verwesungs- und Fäulnisvorgängen bildet — auf den schwefelsauren Kalk des Meerwassers abgeschieden. Der so entstandene kohlensaure Kalk bestand aus Aragonit und zum größten Teile aus Sphärolithen, die dann später nach geologischen Umgestaltungen ihrer Ablagerungsstätte durch die Einwirkung des süßen Wassers (infolge der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse von Kalkspat und Aragonit in salzhaltigem und salzfreiem Wasser), durch Druck und Erdwärme eine Umwandlung in Kalkspat als die unter solchen Bedingungen stabilere Modifikation des kohlensauren Kalks erfahren haben. Der beste Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärungsweise liegt in der Tatsache, daß rezente Oolithbildungen aus Aragonit, fossile hingegen aus Kalkspat bestehen. (N. Jahrb. Mineralogie 1903. Beilageband 16, 495.) *m*

Neue Untersuchung

der Erze der Rambler-Grube auf Platin und Palladium.

Von Wilbur C. Knight.

Die Rambler-Kupfererze, ein Gemisch von Oxyden und Sulfiden, werden auf Kupferstein verschmolzen. Trotzdem der Platinmetallgehalt, der sich übrigens in allen Erzen findet, und zwar entweder Platin oder Palladium, oder beide zusammen, festgestellt war, konnte die Grube von den Raffinerien keine Bezahlung dafür erhalten. Eine neue Gesellschaft, welche die Grube übernommen hat, hat nun beschlossen, einen Raffinierversuch mit 5 Waggonladungen Kupferstein ausführen zu lassen, um einmal den ganzen Gehalt an Edelmetall festzustellen. In dem Steine wurden gefunden: 14 g Gold, 229 g Silber, 32,5 g Platin und 97,6 g Palladium auf 1 t, eine andere Waggonladung ergab: 0,5 g Gold, 118 g

Silber, 23 g Platin und 55,8 g Palladium in der Tonne Stein. Die Untersuchung der Raffinierschlamme auf weitere Platinmetalle ist noch im gange. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 590.) u

Platin und Gold in Nickelerzen.

1858 hatte Stapff Gold und Platinmetalle in den Nickelerzen von Klefva (Schweden) gefunden. In den nickelhaltigen Magnetkiesen von Sudbury (Kanada) wurde 1890 als Träger der vorhandenen Platinmengen das Mineral Sperryllit entdeckt. Nun hat Vogt norwegische Nickelerze, deren Charakter mit denen von Klefva übereinstimmt, auf Platin untersucht. Er fand in Nickelstein von Ringerike 85 g Silber, 0,5 g Gold, 2,6 g Platin und 0,1 g Iridium in 1 t; in einer Probe von Evje waren etwa 3 g Platin vorhanden. Vogt nimmt an, daß in allen solchen Nickelsteinen Gold und Platin enthalten ist, und daß der Gehalt von Nickel, Silber, Gold und Platin in konstantem Verhältnis zueinander steht, indem im Erz auf 4 T. Platin 1 T. Gold und 120 T. Silber kommen. Da der Magnetkies stets von Kupferkies begleitet ist, so vermutet Vogt, daß die Edelmetalle vielleicht in letzterem Minerale vorhanden sind. (Berg- u. hüttenm. Ztg. 1903. 52, 233.) u

Gold im Diorit. Von Lewis B. Brown. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 598.)

12. Technologie.

Die Verarbeitung der Schlacken auf Zement.

Von Steger.

Hochfenschlacken, besonders aber Gießereirohisen-Schlacken ähneln in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Portlandzementes, nur der Kalkgehalt der Schlacken ist niedriger. Verf. bespricht die verschiedenen Wege, welche eingeschlagen wurden, um aus Hochfenschlacken Zement zu erzeugen. Heute geschieht die Verarbeitung hauptsächlich auf kaltem Wege. Die aus dem Hochofen fließende Schlacke wird durch Einleiten in kaltes Wasser granuliert, in Trockenvorrichtungen von ihrem Wassergehalte (etwa 60 Proz.) befreit, vermahlen und mit trockenem gelöschten Kalke vermischt. Um die Schwierigkeiten des Trocknens zu umgehen, hat man durch Zerstäuben mit Gebläsewind Schlackenwolle hergestellt, welche mit Kalk vermischt sehr guten Zement liefert. Um den Schwefelgehalt der Schlacken unschädlich zu machen, verfährt man nach einem neuen Verfahren in der Weise, daß man den Ätzkalk mit einem Oxydationsmittel, in diesem Falle mit einer Natriumsalpetrelösung löscht, die Mischung zu Ziegeln formt und in drehbaren Zementöfen brennt. Der entstehende Gips besitzt selbst hydraulische Eigenschaften. Der neuste Fortschritt auf diesem Gebiete ist ein Verfahren von Passow, wonach aus flüssiger Schlacke ohne Zuschläge Zement gewonnen wird, indem man Gebläsewind in ein Schlackenbad leitet, bis alle Verbindungen oxydiert, bezw. niedere Oxyde weiter afoxydiert sind (Eisen und Mangan). Durch die Oxydationswärme bleibt die Schlacke ohne äußere Wärmezufuhr dünnflüssig, erst wenn alles oxydiert ist, erstarrt die Masse an der Luft, sie liefert fein zermahlen einen fertigen Zement, welcher eines Ätzkalk-Zuschlages nicht bedarf. Diese durch Luft oxydierte Schlacke soll bei weitem reaktionsfähiger sein als anderer Schlackenzement, sie ist luftbeständig, und der Schwefel ist in sehr einfacher und billiger Weise beseitigt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht am besten in Birnen oder drehbaren Trommeln. Überleiten von Luft über die Masse genügt nicht. Während der Portlandzement 57—66 Gew.-T. Kalk enthält, hat die mit Luft behandelte Schlacke nur 40—48. Diesen neuen Gedanken kann man auch weiter nutzbar machen, indem man Kalk und Ton zusammenbrennt, den Kalk aber nur so niedrig wie in den Schlacken bemißt. Solche Mischungen lassen sich dann in jedem Schachtofen niederschmelzen. Verf. bespricht noch die Herstellung von Kalksandsteinen und die direkte Verwendung hochbasischer Schlacken, die zu Mehl zerfallen und nur mit pulverförmigem Kalk gemischt und gebrannt zu werden brauchen. (Ztschr. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1903. 51, 71.) u

Die Potaschenfabrik von Putschkow (Gouvernement Ssaratow).

Von J. Schumkow.

Gegründet ist die Fabrik 1865, es haben zeitweilig 4 andere Fabriken in demselben Bezirke gearbeitet. Doch als Ljubimow im Ural nach dem Solvayschen Verfahren Potasche zu fabrizieren begann, hat nur noch die erwähnte Fabrik bestehen bleiben können. Als Rohmaterial dient hauptsächlich die Asche der Sonnenblume, welche von Bauern geliefert wird. Von einer Dessjätine Ernte erhält man, wenn nur die Köpfe der Sonnenblume verbrannt werden, 15 Pud Asche, von den ganzen Halmen aber 35 Pud. In feuchten Jahren enthält die Asche mehr Alkali als in trockenen. Aus 140 Pud Asche werden in guten Jahren 40 Pud Potasche, in schlechten Jahren aber nur die Hälfte erhalten. Die Asche kaukasischer Provenienz ist reicher an Alkali, sie ergibt 40 Proz. Potasche. Die technische Verarbeitung der Asche ist recht primitiv und geschieht durch eine systematische Auslaugung in Holzbottichen mit Doppelboden, der als Filter dient. Die schwachen Lösungen werden auf 55° Bé. eingedampft und in Öfen bis zum Weißwerden kalzinieren und nach dem Herausnehmen aus dem Ofen bis zum Erkalten durchgearbeitet, wobei die Potasche als Pulver erhalten wird.

Der Preis für die Asche beträgt 20—60 Kop. für 1 Pud, im Mittel 25 Kop. Die Herstellungskosten für 1 Pud Potasche betragen etwa 1 Rbl. 25 Kop. Der Marktpreis der Ware schwankt zwischen 1 Rbl. 45 Kop. und 2 Rbl. 10 Kop. für 1 Pud. Im Jahre 1901 wurden 77000 Pud Asche verarbeitet und 18000 Pud Potasche gewonnen, im Jahre 1902 dagegen 25000 Pud Asche und nur 5000 Pud Potasche erhalten. Die Potasche der Fabrik von Putschkow hat ihren Absatz in Moskau. Die kaukasische Potasche, welche in großen Mengen hergestellt wird, geht in die westlichen Gouvernements und in das Ausland. Die Fabrikation der Potasche hatte zeitweilig ihre Bedeutung verloren, hat sich aber neuerdings durch großen Bedarf in der Glas-, Seifen- und Lederindustrie wieder belebt und ist gewinnbringend geworden. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 15.) a

Der Ellershausen-Westernsche Zinkweiß-Prozeß.

Von Gilbert Rigg.

Verf. macht gegen das von Walker²⁰⁾ beschriebene Zinkweiß-Verfahren von Ellershausen und Western mehrere Einwendungen. Er bestreitet, daß die Verwendung von saurem Ammoniumsulfat gegenüber einer Laugerei mit verdünnter Schwefelsäure irgend welche Vorzüge habe, da auch mit letzterer fast eisenfreie Laugen erhalten werden können. Andererseits besitzt eine Ammoniumsulfatlösung die Eigenschaft, Zinkhydroxyd zu lösen. Behandelt man also Zinksulfat mit Ammoniak, so bleiben 5 Proz. Zinksulfat in Lösung, bei der Destillation mit Kalk gehen diese Mengen verloren. Über die Schwierigkeit einer vollständigen Extraktion ist überhaupt nichts gesagt, ebenso wenig über die Entfernung von Kobalt- und Nickelspuren, welche der Farbe des Zinkproduktes hinderlich sind. Beim Ausfällen des Zinkes fällt nicht reines Oxyd, sondern basisches Sulfat, welches durch Hitze nur sehr schwer aufzuspalten ist. Die angegebenen Formeln entsprechen nicht dem wirklichen Vorgange, dieser ist komplizierter. Bleiben 3—4 Proz. SO₂ im Zinkweiß, so erhält man ein stückiges Produkt. Ein durch Fällung von Zinksulfatlösungen erhaltenes Produkt ist nie ganz weiß, sondern immer etwas gelblich. Verf. mißt dem neuen Verfahren keinen großen Wert bei. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 626.) u

Kokserzeugung in Oliver, Pennsylvania.

Von Keighley.

Die Kokerei in Oliver im Connellsville-Distrikt ist eine der bedeutendsten. Die Gruben fördern 750000 t Kohle, die zum größten Teile verkocht werden. Die Verkokung geschieht in 700 Bienenkorböfen, die weder Flammenumspülung, noch Nebenproduktgewinnung besitzen. Die Öfen haben einen Durchmesser von 3,70 m und eine Höhe von 2,40 m. Die ganz vorzügliche Kohle wird weder gesiebt, sortiert, noch gewaschen, sondern, wie sie aus der Grube kommt, in den Ofen gestürzt. Die Zusammensetzung ist: 0,35—0,80 Proz. Feuchtigkeit, 26,7 bis 31,7 Proz. flüchtige Bestandteile, 61,7—66,35 Proz. fester Kohlenstoff, 0,78—0,94 Proz. Schwefel, 0,01—0,02 Proz. Phosphor und 5,35 bis 6,00 Proz. Asche. Der Koks enthält: 0,03—0,1 Proz. Feuchtigkeit, 0,53—0,70 Proz. flüchtige Bestandteile, 89,00—89,7 Proz. festen Kohlenstoff, 0,01—0,02 Proz. Schwefel und 8,95—9,54 Proz. Asche. Das Ausbringen beträgt 67 Proz. Koks, die Verkokung dauert 24—96 Std. Die Herstellungskosten beliefen sich bei sehr hohen Lohnsätzen auf 6,87 M für 1000 kg; sie setzen sich zusammen aus: Kohle 4,60 M, Bedienung der Öfen 1,76 M, Reparatur 0,17 M, Verzinsung 0,13 M, Abgaben, Versicherung usw. 0,21 M. Zu Zeiten sehr niedriger Löhne wurde die Tonne zu 3,52 M hergestellt. (Glückauf 1903. 39, 420.) u

Kürbissamenöl.

Von J. Schumow.

In der deutschen Literatur wird der Gehalt an Öl in den Kürbissamen zu 20—25 Proz. angegeben, während die Angaben russischer Autoren bedeutend höher sind. Die älteren Autoren geben 45—55 Proz. an. Um diese Frage zu entscheiden, wurden Kürbiskerne, die im warmen und trockenen Klima von Ssaratow gereift waren, auf ihren Ölgehalt untersucht, und es wurden gegen 35 Proz. gefunden, woraus der Schluß gezogen wird, daß das Klima, ob feucht oder trocken, auf die Ölbildung im Samen von Einfluß sein muß. Für den größeren Gebrauch des Kürbisöles tritt Verf. ein, da es von sehr angenehmem Geschmacke ist und sich vorzüglich als Speise- und Konservenöl eignen soll. Zur Herstellung des Öles sollen die Samen geröstet, enthülst und dann gepreßt werden. Einstweilen kosten die Samen 2—3 Rbl. für 1 Pud und finden außer zur Saat wenig Verwendung, doch dürfte der Preis bei größerem Konsum steigen. In Südrussland läßt sich der Kürbis leicht auf dem Felde anbauen und gibt eine Ernte von 30—40 Pud Samen auf 1 Dessjätine. Das Fruchtfleisch ist infolge seines Gehaltes an Zucker, Stärke und Eiweiß ein sehr geeignetes Viehfutter. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 29.) a

Zuckerzerstörung durch Mikroben in der Diffusion.

Von Claassen.

Verf. führt nochmals die Gründe an, die eine solche Zerstörung unter normalen Verhältnissen ausschließen, und fordert Abraham, der die gegenteilige Ansicht vertritt, zur Beibringung von Beweisen auf, die bisher gänzlich fehlen. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 731.) λ

²⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 117.

Refrigeratoren-Batterie.

Von Herbst.

Verf. beschreibt ein „Verdrängungs-Verfahren“, das durch rationelles batterieartiges Behandeln und Schleudern der Massen I. und auch II. Produktes eine Trennung der Füllmassen in Rohzucker und Melasse ermöglichen soll. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 449.)

Die Absicht des Erfinders, den Raffinerien reinere Rohzucker ohne „Schmiere“ und „Doppelschmiere“ (sic!) zu liefern, ist sehr anerkennenswert; fraglich bleibt aber, ob ihre Verwirklichung durch ein Verfahren erfolgen wird, als dessen besonderer Vorzug sich gerühmt findet, „daß es Rohzucker von rudimentärster Beschaffenheit liefere und die Vornahme der Verschmierungsprozedur vorteilhafter und billiger als bisher ermöglige.“

Abdichten der Heizröhren.

Von Böck.

Verf. empfiehlt den Ersatz des Kautschuks durch geeignete Holzringe, die sich für Verdampfkörper und Vakuum sehr gut bewährt haben. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 445.)

Über Schnitzeltrocknung.

Von Weiland.

Verf., der eine Anlage nach Büttner-Meyer und eine solche nach Sperber nebeneinander betrieben hat, kann (je nach den örtlichen Umständen) beide Verfahren empfehlen; das erstere ist sehr leistungsfähig, das zweite gibt Schnitte von ganz vorzüglicher Qualität, jedoch nicht gerade von erheblich größerer Verdaulichkeit. (D. Zuckerind. 1903. 28, 731.)

Über einen Probeapparat zur Schnitzeltrocknung lediglich mit den Rauchgasen der Dampfkessel ist in jüngster Zeit Günstiges berichtet worden; der Apparat stand in der Zuckerfabrik Zörbig in Tätigkeit und ergab täglich 20 dz trockene Schnitte. Im nächsten Jahre soll eine größere Anlage dieser Art daselbst funktionieren. 1

Rationelle Zuckerwäsche.

Von Schander.

Verf. schlägt eine Art „fraktionierter“ Affination der verschiedenen Qualitäten Rohzucker vor, die sehr leistungsfähig und vorteilhaft sein soll; Zahlenangaben werden baldigst folgen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 705.)

Krystallisation der Grünsirupe.

Von Fölsche.

Die Zerlegung des Sirups von 73—80 Reinheit in Nachprodukt und Melasse von 61—62, auf Wunsch auch von 59 Reinheit, gelingt billig und sicher in den vom Verf. konstruierten großen Krystallisatoren, deren schon 16 mit sehr gutem Erfolge in Betrieb sind. (D. Zuckerind. 1903. 28, 732.)

Steffens Separation.

Von Sasse.

Verf. konstatiert, daß die Entzuckerungsanlage in Königslutter alle Versprechungen Steffens erfüllt, ja noch übertroffen hat. Bei einer Arbeitsprobe während mehrerer Wochen wurden aus Rüben mit 16,23 Proz. Zuckergehalt 16,05 Proz. Erstprodukt von 95,7 Pol. erzielt. (D. Zuckerind. 1903. 28, 685.)

Bei dieser Probarbeit haben also anscheinend weder bei der üblichen Fabrikation, noch bei der Entzuckerung entsprechende Verluste stattgefunden! Derartige Angaben sind absolut unverständlich.

Abnahme der Alkalität.

Von Andrlík.

Weitere Versuche bestätigen die früheren Befunde, die das Abnehmen und Verschwinden der Alkalität auf die Zersetzung von Ammoniaksalzen zurückführten, namentlich solchen von Aminosäuren. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 437.)

Wasserzusatz bei der Zuckerrohr-Mazeration. Von Hartmann. (Internat. Sugar Journ. 1903. 5, 177.)

Keßlers kontinuierliche Diffusion. Von Tiemann. (Internat. Sugar Journ. 1903. 5, 193.)

Das Separationsverfahren. Von Steffen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 650.)

14. Berg- und Hüttenwesen.**Ein neues Verfahren zum schnellen Beseitigen von Ofenansätzen und dergleichen und zum Beseitigen hinderlicher Metallmassen.**

Von Weeren.

Die Entfernung erstarrter Metallmassen in Stiehlöchern, Gießpfannen, aus zugelaufenen Windformen usw. ist sehr schwierig und zeitraubend. Kein Verfahren arbeitet bis jetzt in zufriedenstellender Weise. Man hat versucht, die Ansätze mit Petroleum, auch mittels Elektrizität wegzuschmelzen. Ernst Menne hat nun ein Verfahren gefunden, welches allgemeiner Anwendbarkeit fähig sein dürfte. Das Verfahren nutzt die Verbrennungswärme des zu beseitigenden Materials mit aus und entfernt gleichzeitig die geschmolzene Masse aus dem Loche. Nimmt man einen Eisenblock als Beispiel, so wird dieser an einer Stelle mittels einer kleinen Knallgasflamme, Leuchtgas und Sauerstoff, stark erhitzt. Ist das Eisen an dieser Stelle auf Verbrennungstemperatur gebracht, so läßt man in die Flamme mehr Sauerstoff eintreten, während man die Leuchtgase teilweise oder ganz abstellt. In $1\frac{1}{2}$ —3 Min. ist ein

400 mm dicker Eisenblock durchgeschmolzen. Man steigert den Druck des Sauerstoffs am besten auf 20—30 at, wobei Oxydation und Schmelzen des Eisens am besten verlaufen und die dünnflüssigen Massen aus dem Loche herausgeschleudert werden. Der Lochdurchmesser beträgt 100 mm. Die Ausführung ist sehr einfach. Schwierigkeiten machte die Herstellung eines zweckmäßigen Brennerkopfes. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich solche aus gepreßter Kohle, Graphit und namentlich Carborundum, auch wassergekühlte Köpfe lassen sich verwenden. Verf. gibt noch eine thermochemische Rechnung und einige Anwendungsbeispiele. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 508.)

Kontinuierlicher Schachtzinkdestillierofen mit direkter Verarbeitung der Rückstände.

Von Schmieder.

Verf. weist auf die Mißstände des jetzigen Zinkhüttenprozesses hin: hoher Brennstoff- und Muffelverbrauch, große Metallverluste; der Betrieb ist ein unterbrochener, das Auswechseln der Muffel, Einfüllen und Ausräumen beansprucht viel Zeit. Ein großer Teil des Zinkes bleibt in den Räumaschen, ein Teil geht in die Muffelmasse, ein anderer in die Luft. Der kontinuierliche Schachtzinkdestillierofen des Verf. soll diese Übelstände beseitigen. Der Ofen besteht aus einem Kernschachte, um dessen oberen Teil sich ein Heizschacht legt, der wiederum von einem Raugemäuer umgeben ist. Der Kernschacht ist mit einer Gichtglocke verschlossen. In verschiedener Höhe des Schachtes liegen im Raugemäuer Vorlagen, welche durch Röhren mit dem Innern des Kernschachtes in Verbindung stehen. Unten um den Schacht finden sich getrennte Kanäle für die Zuleitung von Gas- und Gebläseluft. Der untere frei stehende Teil des Kernschachtes ist mit einem Schlackenloche versehen, über diesem sind wassergekühlte Düsen zum Einblasen von Luft angebracht, noch etwas höher Austrittsöffnungen, die in einen ringförmigen Sammelkanal münden. Der Ofen soll demnach in einen oberen, reduzierend wirkenden Teil und einen unteren frei stehenden, oxydierend wirkenden Teil zerfallen. Der Kernschacht soll aus gepreßten Ringen von Carborund hergestellt werden. Erze, Zinder, Koks werden durch die Gichtglocke eingestürzt, gehen langsam nach unten, geben Luft und Wasserdampf ab, an den heißeren Stellen wird Zink reduziert und soll in die in verschiedener Höhe angebrachten Vorlagen gehen. Die aus den Vorlagen ausströmenden Gase gehen durch Flugstaubkammern zur Esse. Die Beschickung gelangt bis in die heißeste Zone, wo die Reduktion aufhört, sinkt weiter bis vor die untersten Windformen, wo noch vorhandenes Zink (auch an Schwefel gebundenes!) in der Hauptsache als Oxyd, vielleicht auch (!) als Metall gewonnen werden soll. Die Produkte treten in den unteren Kanal. Die Räumasche wird unten abgezogen. Verf. bezeugt selbst mehrere Einwände, welche man machen könnte. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 229.)

Das Verfahren, Zink in solchem Schachtlofen zu gewinnen, ist zwar durch D. R. P. 140554²¹) geschützt; doch erscheint das Ganze mehr als Papier-Vorschlag!

Die neuen Öfen der Rio-Tinto-Werke.

Die Rio-Tinto-Gruben haben jetzt eine Schmelzanlage erhalten, so daß nicht mehr alle Erze exportiert oder gelaugt werden müssen. Man verschmilzt auf Kupferstein und verbläst diesen im Konverter. Die Schmelzanlage umfaßt zwei Hochöfen von rechteckigem Querschnitt, die mit Wassermänteln versehen sind. Sie messen in der Formebene $4,00 \times 1,05$ m, in der Höhe 5 m. Der Herd ist fahrbar eingerichtet, die Öfen erhalten den Wind durch 10 Düsen. Aus einem stets offenen Stichloch läuft der Stein in einen Vorherd, welcher 30—35 t aufnehmen kann. Der Schlackenstich befindet sich auf der Rückseite, die Schlacke wird granuliert. Die Konverter gehören dem zylindrischen Typus an, die Länge beträgt 4,5 m, der Durchmesser 2 m. Die Ausfütterung besteht aus einer äußeren, 10 cm starken Steinschicht, auf welcher nach innen eine 55—65 cm starke Schicht aus 90 Proz. Quarz und 10 Proz. Ton aufliegt. Der Konverter fällt frisch ausgefüttert nur 3—4 t Stein, nachdem das Futter ziemlich ausgefressen ist, etwa 8 t. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 596.)

Die Entfernung von Arsen, Antimon und Wismut aus dem Kupfer.

Von Allan Gibb.

Kupfererze kommen in Gesellschaft von Arsen, Antimon und Wismut vor. Bei der Gewinnung des Kupfers gehen diese Elemente zum größten Teile in das fertige Produkt. Verf. stellte verschiedene Versuche an, um zu ermitteln, wieviel von jenen Elementen bei den einzelnen metallurgischen Operationen entfernt wird. Die Entfernung geschieht durch Verschlackung, Verflüchtigung oder bei der Konzentration. Beim Rösten von kupferhaltigen Pyriten in Haufen gingen von Arsen 75,1 Proz., vom Antimon 25,4 Proz., vom Wismut 27,8 Proz. weg, beim Rösten im Flammofen von einem aufbereiteten Kupfererz 61,2 Proz. des Arsens, 18,8 Proz. des Antimons, 11,3 Proz. Wismut. Wurden die gerösteten Erze in der oxydierenden Atmosphäre eines Flammofens auf Stein verschmolzen, so wurden entfernt vom Arsen 62,8 Proz., vom Antimon 57,6 Proz., vom Wismut 20,2 Proz.; beim Verschmelzen im Schachtlofen 26,8 Proz. As, 27,1 Proz. Sb, 51,0 Proz. Bi. Wismut verflüchtigt sich

²¹⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 438.

dabei fast vollständig, ebenso Antimon, nur Arsen ging bis zu 0,015 Proz. in die Schlacken. Beim Rösten des Kupfersteins blieb der Antimon-gehalt derselbe, Arsen ging über $\frac{1}{3}$ (35,4 Proz.), Wismut über $\frac{1}{6}$ (17,6 Proz.) verloren. Wird nun der geröstete Rohstein weiter konzentriert auf Weißmetall und der Prozeß im Flammofen ausgeführt, so gehen durch Verflüchtigung 55,5 Proz. des noch vorhandenen Arsens, 59 Proz. des Antimons und 35,7 Proz. Wismut verloren. Die Entfernung der 3 Elemente bei Verarbeitung des weißen Steines auf Blasenkupfer ist bei Arsen und Antimon nur gering (18,0 bzw. 20,5 Proz.), sie beträgt dagegen beim Wismut 73,4 Proz. Raffiniert man das Blasenkupfer, dann findet ein Verlust durch Verflüchtigung nicht statt, wohl aber geht rund $\frac{1}{3}$ der Elemente in die Schlacke. Wählt man den kürzeren Weg der Verarbeitung durch Bessemern des Kupfersteins, so ist auch die Entfernung dieser Verunreinigungen eine bedeutend energischere, indem 61,4 Proz. des Arsens, 70,1 Proz. des Antimons und 90,2 Proz. des Wismuts aus dem Stein verschwinden. Verf. bespricht dann die Verhältnisse beim Pyritschmelzen, ferner die Entfernung dieser Verunreinigungen bei nassen Extraktionsprozessen und zwar nach Oxydation ohne vorheriges Brennen und nach dem Brennen. Im letzteren Falle findet sich z. B. bei der in Spanien üblichen Haufenröstung der größte Teil der arsenigen Säure an der Außenfläche der Haufen. Bei der Laugerei geht nur etwa $\frac{1}{4}$ des Arsens in das Produkt, 76,8 Proz. des Arsens, 22 Proz. des Antimons und 14,8 Proz. des Wismuts gehen verloren. Werden die gerösteten Pyrite chlorierend geröstet und dann gelaugt, so finden sich im Endprodukt 61,3 Proz. Arsen, 98,2 Proz. Antimon und 81,4 Proz. Wismut weniger als im gebrannten Pyrit. (Transact. American Inst. Min. Eng.)

Das Verschmelzen der Zink-Goldschlämme mit Blei.

Die von P. S. Tavenor angegebene neue Methode zur vorteilhafteren Verarbeitung der Zink-Goldschlämme bildet den Gegenstand lebhafter Erörterung von verschiedenen Seiten. Der neue Prozeß verbilligt nicht nur die Verarbeitungskosten, sondern erhöht auch das Ausbringen, indem ein bestimmter, dem älteren Verfahren eigentümlicher Verlust an Edelmetall vermieden wird. C. H. Pead bemerkt, daß die Schmelzkosten nach dem alten Verfahren für 1 Unze (31 g) Gold 21,4 Pf, nach Tavenor 21,6 Pf (ohne Arbeit) betragen. Die Säurebehandlung kostete 20,5 Pf, zusammen also 41,9 Pf, während Tavenor 100 Pf annehme. Zu bemerken ist hierbei jedoch, daß sich Peads Zahlen auf sehr reiche Schlämme beziehen und nicht auf solche von der Schlammextraktion. Hans Meyer bespricht den Goldgehalt der Schlacken und macht den Vorschlag, diese mit Blei im Pilz-Ofen zu verschmelzen, das Blei geht als Glätte wieder in den Prozeß zurück. John R. Williams hat nach dem Tavenor-Verfahren genaue Versuche mit derselben Probe vorgenommen, einmal im Herdofen, dann in Graphittiegeln den Prozeß ausgeführt. Das Schmelzen im Herdofen gibt wesentlich höhere Resultate. Andere Versuche betreffen das Einschmelzen der mit Säure bereits behandelten Schlämme nach vorheriger Kalzination oder ohne solche. Ohne Kalzination werden 2—3 Proz. mehr Gold ausgebracht. Williams ist der Meinung, daß das höhere Ausbringen bei dem Tavenor-Verfahren auf der Beseitigung der Verluste beruht, die durch die Kalzination entstehen. Er schätzt die Kosten des Verfahrens auf nur $\frac{1}{7}$ der jetzt beim Einschmelzen üblichen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 563.)

Elektrometallurgische Gewinnung von Eisen und Stahl. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 524.)

Abbaumethoden im Klondike-Gebiet. Von Eugen Haanel. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 559.)

Das Witwatersrand-Goldfeld. Von Hennen Jennings. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 562.)

Weiches und hartes Flußeisen als Konstruktionsmaterial. Von F. R. Eichhoff. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 489.)

Die thermischen Vorgänge im Gaserzeuger. Von Fritz Lürmann jun. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 433, 515.)

Bergmännische Methoden in Johannesburg. Von Lane Carter. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 597.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Über bipolare Elektroden.

Von A. Brochet und C. L. Barillet.

Die Verf. haben zunächst untersucht, wie sich bipolare Elektroden verhalten, wenn sie die elektrolytische Zelle nicht flüssigkeitsdicht trennten, und sodann, indem sie dies taten. Als Elektroden wandten sie Platinbleche mit oder ohne Kupferniederschlag oder Kupferbleche an, als Elektrolyten Kupfersulfat, werden aber die Untersuchung auch auf die Elektrolyse von Chloriden ausdehnen. Sie gelangten zu folgenden Ergebnissen: Zweipolige Elektroden mit löslicher anodischer Seite ändern den Weg des Stromes in der nämlichen Weise ab, wie es unlösliche tun, infolge von erheblichen Polarisationserscheinungen. Eine gute Ausnutzung zweipoliger Elektroden setzt einen möglichst vollkommenen Abschluß der auf beiden Seiten befindlichen Flüssigkeiten voneinander voraus. Die Aussparungen für die Zirkulation sollen möglichst beschränkt

werden, um Verluste, die selbst bei löslicher Zwischenelektrode recht merklich werden können, zu vermeiden. Verlangt der Elektrolysierapparat eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten, so müssen die Elektroden in große Rahmen eingereiht werden. In die Elektrolysezelle können Metallstücke eingebaut werden, die nicht mit der Elektrode in Verbindung sind. Doch kann man bestimmte Regeln darüber nicht aufstellen, ist vielmehr in jedem Falle auf den Versuch angewiesen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 251.)

Über zweipolige Elektroden und Metalldiaphragmen.

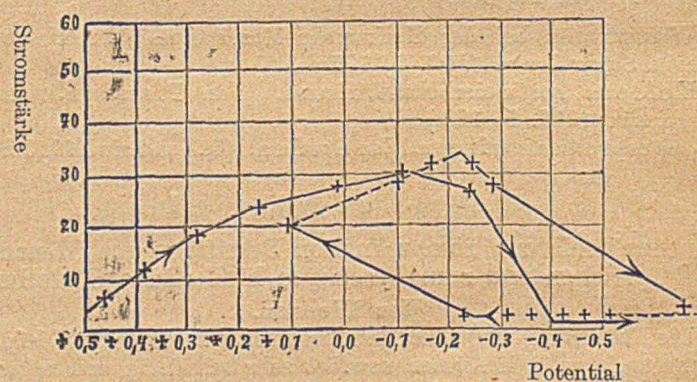
Von H. Danneel.

Um das Verhalten der Zwischenelektroden, wenigstens qualitativ zu untersuchen, brachte Verf. einen Platin- oder einen Bleidraht in verdünnte Schwefelsäure, durch welche mittels Platinelektroden ein schwacher Strom geleitet wurde. Überstieg die Stromstärke nicht einen gewissen Wert, so nahm der Platindraht keine Stromlinie auf, überstieg sie diesen, so traten Stromlinien in den Draht, und es wurde das Verhältnis der aufgenommenen zu deren Gesamtzahl mit wachsender Stromstärke beschleunigt größer. Die Stromlinienaufnahme durch den Bleidraht trat erst bei höheren Stromstärken auf als beim Platindraht. Dabei war es gleichgültig, ob der Draht ganz in der Flüssigkeit lag, oder ob sich seine Mitte außerhalb befand. Ersetzte Verf. den Draht durch ein Bündel von Bogenlampenkohlen, so änderte sich dadurch die Stromstärke nur ganz wenig, es setzte also der Ionenbewegung einen sehr geringen Widerstand entgegen, duldet aber im allgemeinen an seinen Enden keine chemischen Vorgänge und erwies sich somit als unbeschränkt haltbar. Ähnlich verhielt sich ein Zinkblech in Zinksulfatlösung, ein Bleiblech und Bleiklein in verdünnter Schwefelsäure, nur daß in letzterem Falle die Stromstärke nicht unbedeutend abnahm. Für Metalldiaphragmen macht Verf. darauf aufmerksam, daß sie nicht elektrisch positiver sein dürfen als irgend ein im Elektrolyten enthaltenes Ion, oder allgemeiner, daß der Potentialabfall zwischen den äußersten, den Elektroden zunächst liegenden Stellen des Diaphragmas nie größer sein darf, als der freien Energie irgend einer bei der Elektrolyse möglichen Reaktion entspricht. Auch wird man, wenn durch die Elektrolyse die Flüssigkeiten verändert werden, besondere Vorkehrungen treffen müssen, um die Bildung eines Neutralisationselementes zu vermeiden, also zwei Diaphragmen wählen, zwischen denen der frische Elektrolyt zufließen kann, oder dergleichen. Der Rest der Arbeit ist der Erklärung der Versuchsergebnisse, die Brochet und Barillet erhielten, gewidmet. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 256.)

Über die Passivität des Eisens und über an Eisenelektroden beobachtete periodische Erscheinungen.

Von C. Fredenhagen.

Neben der chemischen Inaktivität bildet das abnorme elektrochemische Potential ein wesentliches Kennzeichen des passiven Zustandes des Eisens. Daher wurde zum Studium der Passivität die Änderung des Potentials einer Eisenspitze bei Polarisierung in $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure verfolgt. Die Figur zeigt den Verlauf der Stromstärke bei abnehmender und wieder zunehmender Spannung. Und zwar steigt der Strom (in willkürlichen Einheiten gemessen) mit sinkender Polarisationspannung erst in flachem Bogen an, um bei etwa $-0,3$ V. (gegen eine Kalomelektrode) schnell herabzugehen, wobei das Potential gleichzeitig bis etwa $-0,7$ V. fällt, das Eisen geht hierbei in den passiven Zustand über. Erhöht man jetzt die Polarisationspannung wieder, so bleibt die Stromstärke noch bis gegen $-0,24$ V. auf dem Wert eines Reststromes, um dann plötzlich zu steigen; das Eisen wird wiederum aktiv. Bei erneuter Passivierung und Reaktivierung umschreibt die Kurve ein ähnliches Flächenstück.



Die Passivierungs- und Aktivierungskurven des Eisens zeigen also eine Art von Hysteresis. Bei gewissen Potentialen kann das Eisen sowohl aktiv, wie auch passiv sein, je nachdem, auf welchem Zweige der Polarisationskurve man sich befindet. Als Ursache der Passivität bezeichnet Verf. ganz allgemein die Ausbildung von Gasbeladungen an angreifbaren Elektroden und weist darauf hin, daß die bisher bekannten experimentellen Daten dieser Hypothese nicht widersprechen. — Im zweiten Teile der Arbeit wird gezeigt, daß sich auch die an Eisenelektroden beobachteten periodischen Erscheinungen erklären lassen, wenn man die Passivierung auf die Ausbildung einer Gasbeladung zurückführt. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 1.)

Das Zerfallen der Anode.

Von E. Wohlwill.

Obwohl die im Großbetriebe verwendeten elektrometallurgischen Scheidungen, bei denen das zu scheidende Metallgemisch die Anode bildet, zu den einfachsten Anwendungen der Elektrochemie gehören, so sind sie doch in theoretischer Hinsicht keineswegs genügend durchforscht. Dies gilt namentlich hinsichtlich der Herkunft des zu raffinierenden Metalls im Anodenschlamme und des damit in Verbindung stehenden Zerfallens der Anode. Hierüber hat Verf. eine Reihe Versuche mit Kupferanoden in Kupfersulfatlösung angestellt und ist zu dem Ergebnis gekommen, daß der dort auftretende Kupferstaub als Niederschlag zu betrachten ist. Da er aber aus völlig kupferfreier Lösung mit dem Beginn der Elektrolyse der Schwefelsäure abgeschieden wird, so kann er nur aus der entstehenden Kupferlösung durch Entionisierung frisch gebildeter Kupfer-Ionen entstehen. Dies mögen Cupro-Ionen sein, welche unmittelbar nach ihrer Bildung zu Cupri-Ionen und unelektrischem Kupfer umgewandelt werden. Der so an der Anode auftretende Kupferstaub wird nun ihre Fläche nicht gleichmäßig bedecken können, die frei bleibenden aber werden einer stärkeren Wirkung unterliegen als die den Staub tragenden. Da nun dadurch die Stromdichte an diesen Stellen eine so große wird, daß der abgeschiedene Staub bald nach seinem Auftreten wieder gelöst und wenigstens zum Teil weggeführt wird, so dauert dieser Vorgang länger an, es entstehen Vertiefungen, die zuletzt zu einem Unterhöhlen der mit dem Staube bedeckten Teile führen können. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 311.) *d*

Über die Darstellung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali.

Von R. Lorenz und W. Clark.

Während sich Natrium aus geschmolzenem Ätznatron durch Elektrolyse leicht herstellen läßt, bereitet die Darstellung von Kalium aus Ätzkali Schwierigkeiten. Der Grund hierfür liegt nach der von Lorenz aufgestellten Theorie darin, daß die an der Kathode abgeschiedenen Metalle von den Schmelzen teilweise gelöst, teilweise in Metallnebel übergeführt werden, so daß die Schmelzen sich mit Tröpfchen oder Dämpfen des Metalles anfüllen, die an der Anode in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt werden. Da die Dampfspannung des Kaliums bei gleicher Temperatur größer als die des Natriums ist, so ist bei jenem die Nebelbildung eine viel beträchtlichere. Man kann der Rückbildung des abgeschiedenen Kaliums aber vorbeugen, wenn man die Kathode einkapselt, und zu diesem Zweck fanden die Verf. Tiegel von Magnesit geeignet. Unter Anwendung von Eisenelektroden erhielten sie auf diese Weise bei einer Elektrolyse mit 13,4 A. bei etwa 15 V. Klemmenspannung in 71 Min. 15,5 g reines Kalium, was einer Stromausbeute von 58 Proz. entspricht. Auch Natrium und Lithium ließen sich so darstellen, nicht aber Baryum, weil sich dieses mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu BaO sehr heftig vereinigte. Für die Anwendung der geschmolzenen Chloride als Elektrolyten erwiesen sich die Magnesitkapseln als unbrauchbar, da das abgeschiedene Chlor den Tiegel sehr zerbrechlich machte. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 269.) *d*

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron. Schlußwort an die Herren Le Blanc und J. Brode.

Von R. Lorenz.

Verf. hält seine Ansicht gegenüber der gegenteiligen von Le Blanc und Brode aufrecht und teilt einige Versuchsergebnisse mit, die zeigen, daß die Anwendung von Nickelelektroden statt Eisenelektroden keinen neuen Gesichtspunkt in die Frage der Zersetzungspunkte von geschmolzenem Ätznatron einführt. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 333.) *d*

Siloxicon.

Von C. P. Townsend.

Durch teilweise Reduktion von Kieselsäure im elektrischen Ofen hat Acheson einen Körper hergestellt, der aus Kohle, Silicium und Sauerstoff besteht, sehr feuerbeständig ist und von Säuren mit Einschluß von Flußsäure und alkalischen Lösungen nicht angegriffen wird. Durch Schmelzen oder Anwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels sollen aus ihm feuerfeste Körper und Geräte hergestellt werden. (Electrical World and Engin. 1903. 41, 525.) *d*

Über die Bildung schwer löslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden, sowie über die Ursache unipolarer Leitung.

Von A. Isenburg.

Le Blanc und Bindschedler²²⁾ hatten das Luckow patentierte Verfahren für die Bildung gewisser Metallverbindungen hinsichtlich der Herstellung von Chromgelb einer eingehenden Prüfung unterworfen, deren Ergebnisse, namentlich in bezug auf die Entstehung der in Betracht kommenden Verbindungen, Verf. bestätigt. Er hat diese Versuche sodann auf die Darstellung von Bleiweiß ausgedehnt und gefunden, daß reines Bleiweiß nur erhalten werden kann, wenn sich die Konzentration der Kohlensäure im Elektrolyten in bestimmten Grenzen hält. Eine bei dieser Gelegenheit angestellte Untersuchung über die Brauchbarkeit von verschiedenen Anordnungen für sogenannte unipolare Leitung ließ

nur bei Drosselzellen mit Aluminiumanode eine erhebliche kondensatorische Wirkung nachweisen. Endlich konnte er zeigen, daß die von O. und H. Strecker im D. R. P. 109971 angegebenen Zahlen, die dem Satze von der Unabhängigkeit der einzelnen, in einem Elemente vorhandenen Potentialsprünge widersprechen, unrichtig sind. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 275.) *d*

Über die kathodische Abscheidung von Blei.

Von K. Elbs und F. W. Rixon.

Bei der Elektrolyse von Bleisalzen scheidet sich auf der Kathode das Blei entweder großkristallin in glänzenden Blättern, oder schwammig, mikrokristallin in matten Nadeln, ab. Die Verf. fanden nun, daß die Abscheidung von Bleischwamm an der Kathode an die Gegenwart von Plumbisalz im Elektrolyten gebunden ist, so daß ein Elektrolyt, der an der Kathode blättrig-kristallines Blei lieferte, von dem Augenblicke ab Bleischwamm gibt, wo Plumbisalz auftritt. So erklärt der Gehalt an Bleidisulfat im Akkumulator dessen merkliche Selbstentladung, auch wenn das Material chemisch rein und die Isolierung der Zellen vollkommen ist. Aber auch die bekannte Tatsache, daß häufig Temperaturschwankungen oder Erschütterungen die Selbstentladung beschleunigen, ist nun leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß dadurch Flüssigkeitsströmungen veranlaßt werden, welche die Überführung des Bleisuperoxydes in Gestalt von Plumbisulfat an die Bleischwammplatten begünstigen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 267.) *d*

Eine Methode zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus seinen Erzen.

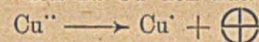
Von S. S. Sadler.

Verf. glaubt, bessere Erfolge mit der elektrolytischen Gewinnung des Zinkes aus seinen Erzen durch Anwendung von alkalischen Lösungen erzielen zu können, als sie bisher mittels saurer Lösungen erhalten worden sind. Um diesen Zweck zu erreichen, geht er von dem Verhalten der Doppelsalze gewisser Metalle aus, bei deren Elektrolyse das elektropositive Metall von selbst nach der Kathode geht, während der Rest der Molekel nach der Anode wandert. Um das Doppelsalz zu erhalten, denkt er an die Benutzung einer zinksauren Alkaliverbindung, die er durch Einwirkung von unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Alkali auf ein Zinksalz oder Zinkerz erhalten will; wie das namentlich für die Elektrolyse von Zinksulfiderzen zur Anwendung kommen kann, setzt er dann auseinander. Praktisch scheint sein Verfahren noch nicht erprobt worden zu sein. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 1.) *d*

Über die Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen. Bemerkung zu M. E. Heibergs gleichnamiger Arbeit.

Von E. Abel.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß sich die Annahme von Fräulein Heiberg²³⁾, der untere Knickpunkt der Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen, der um etwa 0,1 V. tiefer als der Cupripunkt liegt, verdanke seine Entstehung einem Überschusse von Cuprosalz, sich wohl durch die einfachere ersetzen lasse, daß er der Zersetzungspunkt für die teilweise Abladung von Cu^{2+} -Ion zu Cu^+ -Ion nach der Gleichung:



sei. Er führt dann aus, wie man die Heibergsche Beobachtung aufzufassen habe. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 268.) *d*

Über die elektrolytische Oxydation der *p*-Toluolsulfosäure.

Von J. Šebor.

Verf. setzte in 10- oder 20-proz. Schwefelsäure gelöste *p*-Toluolsulfosäure der Elektrolyse zwischen einer Kathode aus Blei und einer Anode aus Platin oder aus Blei, welches mit Superoxyd überzogen war, aus, fand aber, daß nur ein kleiner Teil des an der Anode auftretenden Sauerstoffs für die Oxydation der Toluolsulfosäure entfiel. Weitere Untersuchungen der Oxydation der dort entstandenen Sulfobenzoesäure ließen als Grund der Erscheinung erkennen, daß sich die bei der Elektrolyse an der Anode auftretende Sulfobenzoesäure, sobald sie eine genügend konzentrierte Lösung bildete, an der Leitung des Stromes beteiligte und ebenfalls an der Anode oxydiert wurde, so daß sowohl eine Abnahme der Toluolsulfosäure, als auch der Sulfobenzoesäure eintrat. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 370.) *d*

Die Prinzipien einer neuen Methode zur Herstellung von elektrischem Licht.

Von P. Hoho.

Verf. will seine Methode der Erhitzung von Stahlstücken unter Einschaltung einer dünnen, durch Elektrolyse erzeugten Gasschicht von großem Widerstande zur Herstellung einer elektrischen Lampe benutzen. Doch ist es ihm noch nicht gelungen, einen dazu tauglichen Körper von genügend großem Leitungsvermögen und genügend hohem Schmelzpunkte zu finden. (Electrical World and Engin. 1902. 41, 517.) *d*

Das Hallische Verfahren zur Fabrikation des Aluminiums. Von H. Becker. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 17.)

²²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 148.²³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 64.

16. Photochemie. Photographie.**Zur Photochemie des Jodsilbers.**

Von Lüppo-Cramer.

Ein Vergleich der verschiedenen Halogenide des Silbers miteinander in photochemischer Beziehung ergibt, daß das Bromsilber die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers in jeder Form bedeutend übertrifft, und daß die Reduktion des Chlorsilbers viel leichter erfolgt als die des Bromsilbers. Im Daguerreotypverfahren wie im nassen Kollodium-Verfahren ist das Jodsilber das lichtempfindlichste der Silberhalogenide. In diesen beiden Prozessen findet aber keine Reduktion des Jodsilbers statt, sondern die Entwicklung ist eine physikalische. Um der Frage näher zu treten, ob auch bei chemischer Entwicklung das Jodsilber das lichtempfindlichste der drei Halogenide ist und die Lichtempfindlichkeit desselben vielleicht nur deshalb nicht in Erscheinung tritt, weil man nicht Entwickler von hinreichender Reduktionskraft in Anwendung brachte, hat Verf. die Emulgierung von Jodsilber in Gelatine näher studiert und Jodsilberplatten erhalten, die außerordentlich große Deckkraft und gleichzeitig ein homogenes, feines Korn zeigten. Es zeigte sich aber, daß dieselben für die Praxis unbrauchbar sind, denn selbst bei Anwendung der rapidesten Entwickler, die in alkalischer Lösung Bromsilber nur unter völliger Verschleierung entwickeln, ist eine recht lange Exposition nötig, und auch bei längster Entwicklungsdauer erhält man nur ein ganz dünnes Bild, das zum Kopieren nicht zu verwenden ist. Eine im theoretischen Interesse unternommene Versuchsreihe lieferte den Beweis, daß in der Tat nicht nur eine schwere Reduktion, sondern wirklich eine geringe Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers in emulgierter Form vorliegt. Es zeigte sich ferner, daß der beim nassen Verfahren vorhandene Silbernitratüberschuß nicht die Ursache der höheren Empfindlichkeit ist. Die spektrale Empfindlichkeit der Jodsilbergelatine erreichte auf den Platten des Verf. bei *G* ihr Maximum, das auffallend scharf ist und nach beiden Seiten steil abfällt. Eine besonders hohe Empfindlichkeit für die brechbarsten Strahlen konnte Verf. bei seiner Emulsion nicht beobachten. Die optische Sensibilisierung mit Erythrosin gelang nicht. Die Jodsilberplatte, deren Farbe weiß ist, mit einem Stich ins Grünliche, läuft im Lichte nur äußerst wenig an. Ein Solarisierungsversuch zeigte die auffallende Erscheinung, daß auf der überbelichteten Platte in der obersten Schicht kein Bild vorhanden ist, sondern daß dasselbe als normales (noch nicht solarisiertes) Bild in den tieferen Schichten sitzt. (*Ztschr. wissenschaftl. Phot.* 1903. 1, 11.)

Das hochempfindliche Bromsilber als besondere Modifikation.

Von Lüppo-Cramer.

In Verfolgung seiner Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge²⁴⁾ gelangte Verf. zu der Vermutung, daß die Fähigkeit verschiedener Emulsionen, ein chemisch entwickelbares latentes Bild zu liefern, welches nach primärem Fixieren noch nicht entwickelbar ist, das also keine Halogenabspaltung zur Voraussetzung hat, erst eine Folge des Reifungsprozesses ist, daß mit anderen Worten sich bei der Reifung eine besondere Bromsilbermodifikation bildet, welche die Eigentümlichkeit hat, sich durch das Licht ohne Halogenabspaltung entwickelbar verändern zu lassen, während die gänzlich ungeriffelte Modifikation eine Bromabspaltung für den Eintritt der Reduzierbarkeit zur Voraussetzung hat. Diese Vermutung wurde u. a. durch die Tatsache bestätigt, daß die latenten Bilder auf Platten sehr verschiedener Empfindlichkeit, trotzdem sie, ihrem Empfindlichkeitsverhältnisse entsprechend exponiert, genau dasselbe Bild lieferten, sich doch gegen Bromwasser ganz verschieden verhielten. (*Phot. Korr.* 1903. 40, 228.)

Weitere Untersuchungen über die verschiedenen Schleierarten.Von Lüppo-Cramer²⁵⁾.

Durch genaue umfassende Vergleichsversuche stellte Verf. neuerdings fest, daß die Wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Bromsilbergelatineplatten bei nachfolgender physikalischer Entwicklung vor wie nach dem Fixieren genau gleich ist und nur darin besteht, daß es die bereits in der ungebildeten Platte vorhandenen Reduktionskeime, welche die physikalische Entwicklung ermöglichen, zerstört, in keiner Weise aber eine Schleierhöhung bewirkt oder gar einen noch nicht vorhandenen Schleier erzeugt. Bezüglich des Rand- und Druckschleiers ergab die Wasserstoffsperoxyd-Reaktion ebenfalls einige Anhaltspunkte. Es zeigte sich, daß beide Schleierarten bei nach dem Fixieren physikalisch entwickelten Platten sich leicht abwischen lassen, folglich offenbar nur an der Oberfläche der Schicht sitzen. Es scheinen hier den Moserschen Hauchbildern ähnliche Gebilde vorzuliegen, die durch Ausdünstung bewirkt zu sein scheinen, denen offenbar auch der Randschleier seine Entstehung verdankt. Verf. stellte dann weitere Untersuchungen mit verschiedenen Metallsalzen (Ferricyankalium, Kaliumpermanganat, neutrales Kaliumchromat, Urannitrat, Bleinitrat, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat, Kupferoxyd-Ammoniak und Eisenvitriol) an, indem er die belichteten Platten vor dem Entwickeln in 5-proz. wässrigen

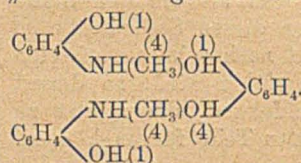
²⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 32, 48, 80.²⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 80.

Lösungen derselben badete. Verschleiernd wirkten die Kupfersalze und das Eisenoxydsulfat, jedoch nur bei solchen Platten, welche bereits „chemischen Schleier“ besaßen, während ganz klar arbeitende Bromsilber-Diapositivplatten auch bei längerer Einwirkung nicht im geringsten schleierten. Außer diesen Metallsalzen können, wie die Versuche des Verf. ergaben, vielfach durch oxydierende Körper und Schwefelsäure, am seltensten durch reduzierende Körper Schleier erzeugt werden. (*Phot. Korr.* 1903. 40, 179, 224.)

Über die Darstellung und die Entwickler-Eigenschaften des Metochinons.

Von A. und L. Lumière und Seyewetz.

Das Methyl-*p*-amidophenolsulfat, bekannt unter dem Namen „Metol“ kann bekanntlich leicht mit Hydrochinon zu einem Entwickler vereinigt werden, der mit Eigenschaften versehen ist, die jene beiden Entwickler-substanzen, wenn sie einzeln angewendet werden, nicht besitzen. Die Verf. konnten nun, wie sie vermuteten, eine wirkliche chemische Verbindung zwischen jenen beiden Körpern isolieren, die von den Verf. „Metochinon“ genannt wird, und der man folgende Formel erteilen kann: Das Metochinon stellt einen sowohl für Entwicklung von Platten, als auch für die von Bromgelatinepapier sehr beachtenswerten neuen Entwickler dar. Es wirkt ohne Alkali, verändert die Gelatine nicht und besitzt außerdem folgende Vorzüge: 1. Die Lösungen halten sich, selbst wenn sie offen an der Luft stehen, ohne sich merklich zu verändern. 2. Es ist möglich, eine große Anzahl von Bildern in demselben Bade zu entwickeln, indem man sich seiner bis zur Erschöpfung bedienen kann. 3. Man kann die Reduktionskraft des Entwicklers mehr oder weniger erhöhen durch Zusatz von Alkalien, Carbonaten oder besser durch die Verwendung von Formosulfit, ohne Gefahr zu laufen, daß die Bilder einen Schleier bekommen. Diese Eigenschaft gibt dem Entwickler eine sehr große Elastizität. 4. Der Entwickler ist gegen die Einwirkung von Kaliumbromid empfindlich, was gestattet, überexponierte Bilder vorteilhaft zu verwenden. (*Rev. génér. Chim. pure et appl.* 1903. 6, 156.)

**17. Gewerbliche Mitteilungen.****Hölzerne Leitungsröhren und ihre Verwendung in der chemischen Industrie.**

Die praktische Verwendung von Holzlöhren zum Leiten von verdünnten Säuren, Säuredämpfen, säurehaltigen kalten oder heißen Flüssigkeiten, als Isolierung für Dampfleitungen und dergl. in der chemischen Industrie hat in Amerika schon seit einer langen Reihe von Jahren ausgedehnte Aufnahme gefunden, während sie hier noch ziemlich unbekannt ist. Dort hat man mit der Verwendung von Holzlöhren für die angegebenen Zwecke nur die allerbesten Erfahrungen gemacht, und deren allgemeine Anwendung greift immer mehr um sich. Allerdings hat man es bei den Holzlöhren amerikanischen Systemes keineswegs mit der hier fast ausschließlich bekannten primitiven Form von solchen ausgebohrten Baumstämmen und dergl. zu tun, sondern die Röhren werden dort aus ausgesuchtem, einwandfreiem, vorher auf das sorgfältigste präpariertem Materiale mittels besonderer patentierter Spezialmaschinen hergestellt. Durch solche wird das zur Fabrikation präparierte Holz in Stäbe geschnitten entsprechend der Länge, welche dem Rohre gegeben werden soll, und die bis zu einer Maximallänge von etwa 2,5 m für das einzelne Rohr geht. Diese Stäbe, die mit ineinandergreifenden Zapfen bzw. Zapfennuten versehen sind und im Durchschnitt Kreissegmente vorstellen, werden zu Röhren zusammengefügt und alsdann mit Stahlreifen spiralförmig umwunden, wodurch es möglich ist, die Röhren mit einer Druckfestigkeit bis zu 12 at herzustellen. Gegen die Einwirkung von Säuren, Feuchtigkeit und dergl. werden die Stahlbänder sowohl, wie die fertigen Röhren mit einem entsprechenden Schutzüberzuge versehen. Die Einführung der Holzlöhren und deren Vertrieb in Deutschland hat das technische Geschäft von Dr. A. Isbert, Frankfurt a.M., übernommen, und eine Anzahl der bedeutendsten chemischen Fabriken soll bereits Versuche damit angestellt haben, die durchaus zur Zufriedenheit ausgefallen sind und der allgemeinen Einführung dieser neuen Röhren auch in Deutschland die besten Aussichten eröffnen.

Rohrverschluß - Apparat.

Ein praktisches Hilfswerkzeug zum schnellen Abschließen von Röhren und Armaturen wird unter dem Namen „Trident“ von der Firma Sächs.-Anhalt. Armaturenfabrik und Metallwerke A.-G. in Bernburg in den Handel gebracht. Wo man früher durch Aufschrauben von Blindflanschen, Einziehen von Mutterschrauben und dergl. viel Zeit aufwendete, genügt bei dem „Trident“ ein Handgriff, um die Öffnung sicher zu schließen. Der Apparat genügt für Drucke bis 25 at vollkommen; für höhere Ansprüche werden Blindflanschen aus Temperstahlguß an Stelle der gußeisernen geliefert. — Für alle Betriebe, wo Rohrleitungen und Armaturen zu probieren oder Rohre zu biegen sind, oder wo es sich um schnellen Verschluß eines Armatur- oder Rohrstückes bei eingetretenen Brüchen handelt, wird der „Trident“ sich als einfaches, nützliches Werkzeug erweisen.