

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 4. Juli 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 53.)

No. II. Jahrgang XXVII.

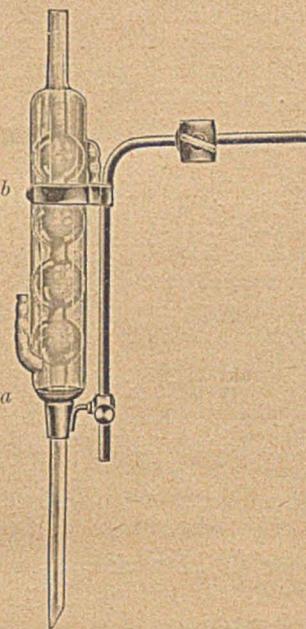
Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

## I. Allgemeine und physikalische Chemie.

### Verstellbarer Kühlerhalter nach Lendrich.

Dieser verstellbare Kühlerhalter, welcher für Rückflußkühler und besonders für kurze Intensivkühler bestimmt ist, unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen dadurch, daß eine Klammerung des Kühlers nicht stattfindet, dieser vielmehr frei auf dem verstellbaren Tellerfuß *a* ruht und von der Führungsgabel *b* in vertikaler Richtung gehalten wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, das mit dem Kühler verbundene Gefäß bei Bedarf ohne weiteres zu heben oder wirbelnd zu bewegen. Ferner kann durch den verstellbaren Tellerfuß der Kühler bezw. das damit verbundene Gefäß leicht in eine andere gewünschte Lage, z. B. im Wasserbade oder auf offenem Feuer, gebracht werden. Infolge der kompendiösen Form des Kühlerhalters ist er besonders da mit Vorteil zu verwenden, wo es sich um Massenarbeiten sowohl auf dem Gebiete der Nahrungsmittel- und Agrikulturchemie, als auch auf dem Gebiete der organischen und anorganischen Chemie handelt. Hierher gehören z. B. die Verseifung, Veresterung, Verzuckerung, die Bestimmung der Rohfaser, die Reaktion nach Halphen auf Baumwollsaamenöl und andere Arbeiten mehr. Der Apparat ist unter No. 198543 als Gebrauchsmuster der Firma Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, gesetzlich geschützt.



### Verdampfen und Sieden der Metalle in Quarzglas und im elektrischen Ofen beim Vakuum des Kathodenlichtes.

Von F. Krafft.

Die vorliegende umfangreiche Arbeit, auf deren interessante Einzelheiten hier leider nicht eingegangen werden kann, wurde ausgeführt im Laboratorium der Firma W. C. Heraeus in Hanau (unter Mitarbeit von R. Küch und E. Haagn). Verf. bespricht zunächst die Auffassung des Siedeprozesses im Vakuum als Atmosphärenbildung, unter Bezugnahme auf frühere Arbeiten von ihm<sup>1)</sup>, weiter die angewandten neuen technischen Hilfsmittel, nämlich die Gefäße aus Quarzglas und den elektrisch geheizten Ofen, der es gestattet, binnen wenigen Minuten die Temperatur von 14–1400° (der Haltbarkeitsgrenze des evakuierten Quarzglasgefäßes) mit einer bis auf wenige (2–3) Celsiusgrade möglichen Sicherheit steigen zu lassen (D. R. P. 142512). Hierauf geht er näher auf die Versuche mit Messung der Luftbadtemperatur bei Metalldestillationen (Zink, Cadmium, Selen und Tellur, Blei, Antimon, Wismut, Silber, Kupfer und Gold) in Quarzglas ein, und zum Schluß werden Versuche mit Messung der Siedetemperatur der in Quarzglas siedenden Metalle (Cadmium, Zink, Wismut, Antimon, Blei) mitgeteilt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1690.)  $\beta$

### Zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach Landsberger.

Von Richard Meyer und Paul Jaeger.

Die Verf. sind bei Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel nach dem Landsbergerschen Verfahren auf Schwierigkeiten gestoßen. Sie haben deshalb ein recht zweckmäßiges Verfahren ausgearbeitet, welches sich in mehreren Punkten von dem Landsbergerschen unterscheidet. Auf die Einzelheiten der Anordnung des Apparates bezw. Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung kann hier nicht eingegangen werden. Erwähnt sei, daß die mitgeteilten Bestimmungen in Eisessig fast ausnahmslos eine Schärfe zeigen, wie sie sonst bei Molekulargewichtsbestimmungen kaum erreicht wird, und daß die Versuchsanordnung der Verf. auch für Lösungsmittel mit noch höherem Siedepunkte, wie z. B. Anilin, anwendbar ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1555.)  $\beta$

## Über die Emanation des Phosphors.

Von F. Harms.

Die elektrische Leitfähigkeit der Phosphorluft glaubte G. C. Schmidt durch die Annahme leitender Teilchen erklären zu können, die nach Art des Korkkugeltanzes zwischen zwei Elektroden hin und her geworfen werden. Demgegenüber hält Verf. die Meinung aufrecht, daß bei der Oxydation des Phosphors Ionen entstehen. Dafür spricht erstens die Beobachtung, daß die Leitfähigkeit der Phosphorluft durch Staubteilchen und Wassernebel ebenso wie die jeder ionisierten Luft herabgesetzt wird. Das erklärt sich durch die Annahme, daß die Staub- und Wasserteilchen sich an die Ionen anlagern und so ihre Bewegung hemmen, während bei der Annahme leitender Teilchen durch Vermehrung ihrer Zahl die Leitfähigkeit gerade vergrößert werden müßte. Eine weitere Entscheidung, ob Ionen oder geladene Teilchen die elektrische Leitfähigkeit verursachen, wird durch die Abhängigkeit der Stärke des durch die Luft hindurchgehenden Stromes von der angelegten elektromotorischen Kraft erbracht. Die Stromstärke ist, wie schon Schmidt beobachtet hat und Verf. nur bestätigen kann, der elektromotorischen Kraft direkt proportional. Ein derartiges Verhalten wird von der Ionentheorie gefordert, kann aber auf Grund der Annahme von geladenen Teilchen nicht erklärt werden. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 486.)  $\eta$

## Über die durch radioaktive Emanation erregte szintillierende Phosphoreszenz der Sidot-Blende.

Von J. Elster und H. Geitel.

Schirme aus Sidot-Blende, die auf ein negatives Potential von 2000 V. aufgeladen waren, zeigten in einem dunklen Raume, der radioaktive Emanation von Erdbodenluft enthielt, ein Flimmern, das durch ein Gewimmel diskreter leuchtender Punkte bewirkt wird, von denen jeder nur momentan aufblitzt. Bei Verwendung des von Giesel<sup>2)</sup> aus Pechblende gewonnenen Emanationskörpers war die szintillierende Phosphoreszenz sogar in nicht ganz abgedunkelten Räumen noch sichtbar. Ein Leuchtschirm aus Calciumwolframat wurde zwar nach 1-stündiger Exposition dauernd leuchtend, doch war das für die Sidot-Blende charakteristische Szintillieren nicht wahrnehmbar. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 439.)  $\eta$

Über den Nachweis der Hydratbildung mit Hilfe der Bestimmung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln. Von Wilhelm Vaubel. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 473.)

Über die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform. Von J. Mc Crae und W. E. Wilson. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 11.)

Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. (III. Mitteilung.) Von L. Bruner und St. Tolloczko. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 23.)

Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche. Antwort an Herrn G. Bredig. Von R. Kremann. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 48.)

Über die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure. Von Hermann Großmann und Hans Krämer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1606.)

Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure. Von E. Baur und A. Glaesner. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 354.)

Physikalisches und natürliches Gleichgewicht zwischen den Modifikationen des Acetaldehydes. Von R. Hollman. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 129.)

Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissoziierter Substanzen. Von A. A. Noyes und G. V. Sammet. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 43, 513.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. II.

Von Eduard Jordis und E. H. Kanter.

3. Die sogenannte kolloidale gelöste Kieselsäure. Gießt man verdünnte Lösungen von Alkalisilicaten in einem Zuge in ebenfalls verdünnte Säuren in solcher Menge ein, daß ein Überschuß an Säure

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1899. 32, 1623.

<sup>2)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 342.

oder auch an Alkali verbleibt, so scheidet sich keine Kieselsäure ab, sondern die Flüssigkeit bleibt klar. Je nach den gewählten Verhältnissen beginnt die Lösung nach einiger Zeit zu opalisieren und gelatiniert langsam. Aus derartigen Lösungen gewann Graham die sogenannte kolloidale Kieselsäure, indem er das Flüssigkeitsgemisch gegen Wasser dialysierte. Wie sich aus den Untersuchungen der Verf. ergibt, besteht die sogenannte kolloidale Kieselsäurelösung nur bei Gegenwart, wenn auch sehr geringer Mengen fremder Stoffe, von denen die Verf. bisher Natron, Kali, Mineralsäuren und organische Stoffe feststellen konnten. Alle reinen kolloidalen Lösungen, die von den Verf. dargestellt wurden, zeigten außer der Konzentrierbarkeit dasselbe Verhalten gegen Reagentien, wie es Grimaux angibt<sup>3)</sup>. Weder Kohlensäure, noch Säuren, noch Basen führten zur Gelbildung. Im Gegenteil wurde es durch sie möglich, viel weiter einzudampfen. Daher enthält die sogenannte kolloidale Kieselsäurelösung überhaupt keine reine Kieselsäure, sondern irgend welche Verbindung, über die allerdings vorerst nichts anderes ausgesagt werden kann, als daß darin die Menge der Kieselsäure bedeutend überwiegt. Der Versuch, eine Verbindung mit Salzsäure nachzuweisen, gelang auf zwei Wegen. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1903. 35, 16.)  $\delta$

### Beiträge zur Kenntnis der Silicate. I.

Von Eduard Jordis und E. H. Kanter.

1. Alkalisilicate. Über die Alkalisilicate liegen zwar viele Mitteilungen vor, diese widersprechen sich aber vollkommen und lassen erkennen, daß hier durch starke Hydrolyse verwickeltere Verhältnisse entstehen. Die Verbindungen krystallisieren nur schwer und sind folglich nicht leicht zu fassen. Die Verf. haben sich daher vorerst mit der Frage befaßt, ob Ammoniumsilicate bestehen können. Aus Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen darf man schließen, daß in der Tat Verbindungen wie  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H} \cdot \text{SiO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SiO}_3$  sicher angenommen werden dürfen;  $(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H} \cdot \text{SiO}_4$  bleibt ungewiß. 2. Erdalkalisilicate. Über kiesel-saure Erdalkalien liegen nur sehr spärliche Nachrichten vor. Die Versuche der Verf. zeigen, daß es sich bei der Herstellung der Erdalkalisilicate aus Erdalkalichlorid und Wasserglas nicht um isomorphen Ersatz des Erdkalis durch Alkali handelt, sondern um ein Salz, in welchem mehr als zwei Äquivalente der Kieselsäure in Reaktion treten, also etwa  $\text{NaHBaSiO}_4$ . Da auf diesem Wege einfache Resultate nicht zu erlangen waren, wurde reine Kieselsäure direkt mit kalt gesättigtem Baryt, Strontian- bzw. Kalkwasser zur Reaktion gebracht. Diese erfolgt in der Kälte träge, und man kann die Beendigung zum Teil nicht scharf erkennen. Anders ist es in der Siedehitze. Trägt man z. B. in Barytlauge eine fein zerriebene Gallerte oder gebentelte feste Kieselsäure ein, so ist die Flüssigkeit zuerst trübe, setzt aber nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stündigem Sieden einen schweren Körper ab, der in charakteristischer Weise an der unteren Wölbung der Kolben herabschneidet. Dies ist das gewünschte, bei nicht zu großer Verdünnung krystallinische Silicat. Man darf die Krystalle nicht mit Wasser nachwaschen, weil sie dabei zersetzt werden; auch nicht sogleich mit absolutem Alkohol. Die Einhaltung wohldefinierter Versuchsbedingungen ist bei Arbeiten über Silicate eine der Hauptsachen. Man erhält bei der Darstellung dieser Silicate verschiedene Resultate, je nach dem Zustande der angewandten Kieselsäure. Bisweilen wurde sie als Lösung, Gallerte und mehr oder weniger entwässertes Pulver benutzt. Dabei sind die Körper, die mit der Lösung, mit der Gallerte und mit der bis zu etwa 23 Proz. Wassergehalt getrockneten Säure erhalten wurden, chemisch identisch. Nimmt man aber Säuren, die weniger als 23 Proz. Wasser enthalten, oder verdünnte Erdalkalilauge, dann bilden sich ganz andere Verbindungen; man kann sie von Pyrosäuren ableiten und als chemische Individuen ansprechen, da sie deutlich krystallinisch sind. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1903. 35, 82.)  $\delta$

### Über Verbindungen

#### von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.

Von R. F. Weinland und G. Bartlingck.

Die Verf. haben gefunden, daß Selenate mit Jodaten folgende beiden Formen von Verbindungen zu bilden vermögen: 1.  $\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 2\text{R}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ ; 2.  $3\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 2\text{R}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$ . Schreibt man die Verbindungen der ersten Form als Doppelsalze, so stellen sie ein solches von 1 Mol. neutralem Jodat mit 1 Mol. saurem Selenat dar, z. B. das Kaliumsalz:  $\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 2\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O} = 2(\text{JO}_3\text{K} \cdot \text{SO}_4\text{HK})$ . Das zweite Selenatjodat erscheint als Doppelsalz von 1 Mol. Trijodat mit 1 Mol. saurem Selenat:  $3\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 2\text{R}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{JO}_3\text{R} \cdot 2\text{JO}_3\text{H} \cdot \text{SeO}_4\text{HR} \cdot \text{H}_2\text{O})$ . Man erhält die Selenatjodate nie aus Lösungen, welche die Komponenten in den der Formel entsprechenden Mengen enthalten, es muß vielmehr stets die Menge der Selensäure bedeutend gesteigert werden, da sich sonst saures Jodat ausscheidet. Ob man Selenatmonoiodat (die erste Form) oder Selenatrijodat (die zweite Form) erhält, hängt nur vom Verhältnis der Jodsäure zum Alkali ab. Die Selenatjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen; ihre wässrige Lösung zeigt sämtliche Reaktionen der Selensäure und der Jodsäure. — Ferner haben die Verf. die Selensäure auf ihr Vermögen, sich mit Phosphaten und Arsenaten zu verbinden, untersucht und dabei folgende Formen beobachtet:

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1884. 98, 1485.

1.  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{As}_2\text{O}_5), 2\text{SeO}_3, 2\text{R}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$ , oder als Doppelsalz:  $\text{P}(\text{As})\text{O}_4\text{H}_2\text{R} \cdot \text{SeO}_4\text{HR}$ ,  
2.  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{As}_2\text{O}_5), 5\text{SeO}_3, 3,5\text{K}_2\text{O}, 5,5\text{H}_2\text{O}$ , „ „ „  $2\text{P}(\text{As})\text{O}_4\text{H}_2\text{K} \cdot 5\text{SeO}_4\text{HK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Alle von den Verf. erhaltenen Verbindungen von Selenaten mit Phosphaten und Arsenaten krystallisieren gut. Ihre wässrige Lösung zeigt sämtliche Reaktionen der Komponenten. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1397.)  $\beta$

### Zur Kenntnis der arsenigen Säure.

Von Jan v. Zawidzki.

Auf Grund verschiedener Versuche (Bestimmung der Molekulargröße des Arsenitrioxids in wässrigen Lösungen, des elektrolytischen Leitvermögens seiner Lösungen usw.) kommt Verf. zu folgenden allgemeinen Ergebnissen: 1. In der arsenigen Säure ist nur ein Verbindungsgewicht Arsen enthalten. 2. In wässrigen Lösungen spielt sie die Rolle einer sehr schwachen einbasischen Säure. 3. Ihre sauren Eigenschaften sind ungefähr so schwach entwickelt wie die der Borsäure. Ihre Dissoziationskonstante beträgt  $k = 21,10^{-9}$ . 4. Außerdem zeigt sie noch das Verhalten einer außerordentlich schwachen Base, aber ihre basischen Eigenschaften sind zu schwach entwickelt, als daß man sie zahlenmäßig definieren könnte. 5. Dem Arsen selbst kommt die Fähigkeit zu, sowohl komplexe, wie auch elementare Kationen zu bilden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1427.)  $\beta$

### Über die Doppelsalze der Alkaligruppe.

Von Hermann Großmann.

Verf. wendet sich gegen das unlängst von F. Ephraim<sup>4)</sup> aufgestellte, für alle Halogendoppelverbindungen gültige Gesetz und weist an verschiedenen Beispielen nach, daß das Atomgewicht allein anscheinend nicht die Zusammensetzung der Doppelsalze der ganzen Alkaligruppe regelt. Das gleichartige Verhalten der Rubidium- und Ammoniumsalze trotz des ungleichen Atom- bzw. Molekulargewichtes, sowie das besondere Verhalten des Cäsiums spricht dagegen. Aber auch das Atomvolumen allein führt nicht zu allgemeinen Gesetzmäßigkeiten. Nach Ansicht des Verf. lassen sich zurzeit keine allgemeinen Regeln über die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Elemente der Alkaligruppe in bezug auf die Bildung von wasserhaltigen Doppelsalzen, abgesehen natürlich von der durch sehr viele Beispiele gestützten Wernerschen Theorie, aufstellen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1600.)  $\beta$

### Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinsäure.

Von Fritz Ephraim.

Vanadinsäure löst sich in rauchender Chlorwasserstoffsäure mit so intensiv schwarzbrauner Farbe auf, daß schon sehr geringe Mengen dieser Substanz genügen, eine vollständig undurchsichtige Lösung hervorzurufen. Durch Zusatz von wenig Wasser erleidet jedoch die dunkle Flüssigkeit einen Farbumschlag in gelb, woraus hervorgeht, daß die dunkle Farbe durch eine nur in ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure beständige Verbindung hervorgerufen wird, die schon bei geringer Verdünnung mit Wasser zerfällt. Die Versuche zur Isolierung dieser Verbindung begegneten zunächst erheblichen Schwierigkeiten. Endlich gelang die Isolierung des Einwirkungsproduktes der Salzsäure auf Vanadinsäure durch Behandeln von fester Vanadinsäure oder von Vanadaten mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Die Versuche des Verf. haben bewiesen, daß die braune Farbe der Lösung von Vanadinpentoxyd in ganz konzentrierter Salzsäure auf die Gegenwart von Vanadinoxytrichlorid zurückzuführen ist, und daß die Auffassung von Šafařík<sup>5)</sup>, sowie von Smith und Hibbs<sup>6)</sup> über die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Vanadinsäure unrichtig war. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1903. 35, 66.)  $\delta$

### Versuche zur Darstellung

#### chlorhaltiger Doppelverbindungen des Vanadinpentoxydes.

Von Fritz Ephraim.

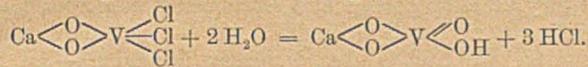
Schmilzt man Vanadinsäure mit Chlorkalium in beliebigem Verhältnis im offenen Platintiegel, so entweicht Chlor, und die Vanadinsäure erleidet Reduktion nach der Gleichung  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{KCl} = \text{V}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Bei Luftzutritt wird jedoch die reduzierte Vanadinsäure sofort wieder oxydiert, so daß als Endprodukt vanadinsaures Kalium entsteht:  $\text{V}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{KVO}_3$ . Schmilzt man aber bei Abschluß der Luft, so kann die letzte der beiden Gleichungen nicht vor sich gehen; man erhält dann ein graugrünes, in Wasser unlösliches, chlorfreies Reaktionsprodukt der Vanadinsäure, ein Gemisch von Pentoxyd und Tetroxyd, welches etwa der Brierleyschen Verbindung  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$  entsprechen dürfte, jedoch keine ganz konstante Zusammensetzung zeigte. Auf diesem Wege ließen sich also keine Doppelchloride erhalten. Nun ist aber eine große Reihe von Vanadindoppelfluoriden bekannt, und es war möglich, daß diese durch Umsetzung mit Chlorcalcium, neben unlöslichem Fluorcalcium, das entsprechende Doppelchlorid ergeben würden, etwa nach der Gleichung:  $2\text{KF} \cdot \text{VO}_2\text{F} + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{KCl} \cdot \text{VO}_2\text{Cl} + 3\text{CaF}_2$ . Diese Reaktion tritt in der Tat ein, und zwar in verdünnten Lösungen allmählich, in konzentrierten sofort. Zunächst bildet sich hierbei nach der Gleichung:  $2\text{KF} \cdot \text{VO}_2\text{F} + \text{CaCl}_2 = \text{CaF}_2 \cdot \text{VO}_2\text{F} + 2\text{KCl}$  das Calciumsalz

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 138; *D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1177.

<sup>5)</sup> *Ber. d. Wiener Akad.* 47, [2], 252.

<sup>6)</sup> *Ztschr. anorg. Chem.* 1894. 7, 41.

der Fluordoppelverbindung. Dieses Calciumsalz bleibt in Lösung, ebenso wie das analog erhaltene Magnesium- und Ferrisalz, während das Baryumsalz schwer löslich ist und auch in verdünnter Lösung sofort ausfällt. Die leicht löslichen Calcium-, Magnesium- und Ferrisalze unterliegen jedoch alsbald einer weiteren Veränderung. Es scheidet sich nämlich in heißen konzentrierten Lösungen sofort, in kalten, verdünnten sehr langsam, rotes Vanadinsäurehydrat in sehr voluminöser Form ab. Diese zweite Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgender Weise: Zuerst wird das Fluordoppelsalz in das Chlordoppelsalz verwandelt, das entstandene Chlordoppelsalz ist jedoch sehr unbeständig und zerfällt nach der Gleichung:



In dritter Phase endlich setzt die hierbei entstandene Salzsäure aus dem Calciumvanadat die Vanadinsäure in Freiheit. In den Kreis der Untersuchung sollten auch die Ditteschen Doppelfluoride vom Typus  $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{KF}$  gezogen werden, doch gelang es dem Verf. nicht, diese nach Dittes Angaben<sup>7)</sup> zu erhalten. Nach dem Verf. verläuft die Reaktion zwischen geschmolzenem Fluorkalium und Vanadinsäure nach der Gleichung:  $6\text{KF} + \text{V}_2\text{O}_5 = 2(2\text{KF} \cdot \text{VO}_2\text{F}) + \text{K}_2\text{O}$ . (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 71.)  $\delta$

### Über die Einwirkung von Calcium auf alkoholisches Ammoniak.

Von G. Doby.

Das metallische Calcium, dessen sich Verf. bei seinen Versuchen bediente, stellte er nach der Methode von Lengyel dar. Leitet man nun einen Strom von trockenem Ammoniakgas über metallisches Calcium, welches sich in absolutem Alkohol befindet, so beginnt nach einiger Zeit sich langsam ein Gas zu entwickeln, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und wird immer grauer, bis sie in beiläufig 2 Tagen einen lichtgrauen Brei bildet. Das entweichende Gas ist Wasserstoff. Bei dieser Gesamtwirkung von Ammoniakgas, Äthylalkohol und Calcium bildet sich Calciumäthylat, indem der Äthylalkohol auf das als Zwischenprodukt entstandene Calciumamid unter Regenerierung des Ammoniakgases einwirkt. Es kann auch aus Calciumhydrid mit Äthylalkohol dargestellt werden. Das krystallinische Calciumäthylat enthält 2 Mol. Krystallalkohol, welche es bei geringem Erwärmen verliert; im übrigen verhält es sich ganz ähnlich wie die Äthylate der Alkalimetalle, besitzt aber eine viel größere Zersetzbarkeit als jene. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 93.)  $\delta$

### Das rote und das gelbe Quecksilberoxyd und die Quecksilberoxychloride.

Von Eugene P. Schoch.

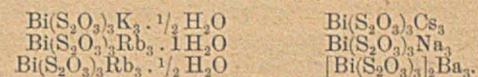
Gelbes Oxyd ist, wenn es ausgefällt, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, krystallinisch, zeigt aber eine ganz andere Krystallform als das rote Oxyd. Unter dem Mikroskope bei 1000—1200-facher linearer Vergrößerung erkennt man bei dem gelben Oxyde quadratische Tafeln. Die Krystalle des gelben Oxydes wachsen, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Fällungsgemisch oder mit Natrium- oder Kaliumchloridlösung in Berührung läßt. Gleichzeitig ändert sich die Farbe von blaßgelb in orange, nach einigen Wochen in eine entschieden rötliche Färbung. Danach scheint es, daß die quadratischen Tafeln bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Werden die Krystalle des gelben Oxydes in wässrigen Salzlösungen gekocht, so gehen sie in die prismatische Form des roten Oxydes über. Beim Erhitzen von trockenem gelben Oxyd auf 250—600° C. während 8—24 Std. gehen die Krystalle in die prismatische Form des roten Oxydes über. Hierbei wurde gefunden, daß gelbes Oxyd tief orange oder gelbrot wurde, während sich rotes Oxyd, welches fein gemahlen worden war, bis es gelb aussah, nicht veränderte, obgleich es auf dieselbe Temperatur und dieselbe Zeit erhitzt wurde. Unter dem Mikroskope ließen sich prismatische Krystalle in dem roten Oxyde nachweisen, aus denen dieses vor dem Erhitzen bestanden hatte, während das gelbe Oxyd einen vollkommenen Übergang in die prismatische Krystallform zeigte. Für die Oxychloride schlägt Verf. zu ihrer Benennung die Angabe der Anzahl der Quecksilber- und Sauerstoffatome vor, nämlich:  $2\text{HgCl}_2, \text{HgO} = \text{Trimercurioxychlorid}$ ,  $\text{HgCl}_2, 2\text{HgO} = \text{Trimercurdioxychlorid}$  usw. Verf. hat 10 Oxychloride erhalten, ein  $2\text{HgCl}_2, \text{HgO}$ , Trimercurioxychlorid, und je 3 Isomere der folgenden 3 Verbindungen:  $\text{HgCl}_2, 2\text{HgO}$ , Trimercurdioxychlorid;  $\text{HgCl}_2, 3\text{HgO}$ , Tetramercurtrioxychlorid und  $\text{HgCl}_2, 4\text{HgO}$ , Pentamercurtetraoxychlorid. Dimercurioxychlorid,  $\text{HgCl}_2, \text{HgO}$ , konnte nicht erhalten werden. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 319.)  $\gamma$

### Über die Wismutalkalithiosulfate.

Von Otto Hauser.

Wenn Lösungen von Wismutsalzen mit Alkalithiosulfaten versetzt werden, so färben sie sich allgemein intensiv gelb und unterscheiden sich dann von denen der übrigen anorganischen Wismutsalze dadurch, daß sie auch bei sehr weitgehendem Zusatz von Wasser völlig klar bleiben; wird aus einer Wismutsalzlösung durch Wasser erst basisches

Salz gefällt und dann Natriumthiosulfat zugegeben, so entsteht sofort eine klare gelbe Lösung. Es können aus solchen Lösungen die betreffenden Salze in festem Zustande erhalten werden, die Verf. näher beschreibt:



Diese Salze lösen sich in Wasser wieder, ohne damit die für Wismut-salze so charakteristischen Niederschläge zu geben. Ihre wässrigen Lösungen sind jedoch hydrolysiert. Man muß das komplexe Anion  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{\text{III}}$  in diesen Verbindungen annehmen. Diese werden durch Blei-, Quecksilber- und Kupfersalze gefällt. Es entsteht dabei aber nie das entsprechende Schwermetallsalz, sondern die Reaktion verläuft in jedem Falle komplizierter unter teilweiser Bildung der betreffenden Thiosulfate. Dagegen kann aus der Lösung des Natriumsalzes durch Umsetzung mit Baryumchlorid das Baryumsalz mit der zu erwartenden Zusammensetzung  $\text{Ba}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$  erhalten werden. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 1.)  $\delta$

### Über einige Platinverbindungen.

Von Einar Biilmann und A. C. Andersen.

Die Verf. stellten zuerst Wasserstoffplatinbromid dar durch Erhitzen von iridiumfreiem Platin mit Bromwasserstoffsäure und Brom auf dem Wasserbade in einem großen, mit einem einfachen eingesetzten Rückflußkühler versehenen Kolben. Das Wasserstoffplatinbromid wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Bromkalium gefällt. Das so als scharlachroter Niederschlag erhaltene Kaliumplatinchlorid wurde durch Reduktion mit Oxalsäure (Vézes) in das Bromür übergeführt:  $\text{K}_2\text{PtBr}_6 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_2\text{PtBr}_4 + 2\text{KBr} + 2\text{CO}_2$ . Ausbeute nach dem von dem Verf. näher beschriebenen Verfahren 82 Proz. der Theorie. Das Kaliumplatinbromür krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser und bildet große, dicke, schwarze rhombische Krystalle, deren Durchmesser mehrere Millimeter beträgt; es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. — Durch doppelte Umsetzung mit Platodiamminnitrat in wässriger Lösung gibt Kaliumplatinbromür ein schwer lösliches oder fast unlösliches Magnussches Salz mit Brom statt Chlor. Dieses Platodiammin-Platobromid entspricht der Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtBr}_4$ , es ist intensiv grün. — Bei der Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatinbromür entsteht nach der Gleichung:  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{K}_2\text{PtBr}_4 = \text{Br}(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{OH})\text{PtBr} \cdot \text{BrK} + \text{KBr}$  neben Kaliumbromid Kaliumplatosemiallylalkoholbromid. Beim Eindunsten im Exsikkator schied sich das Salz in dunkelroten prismatischen Krystallen aus. — Zum Schluß bringen die Verf. noch eine Notiz über die Darstellung des *s*-Platosamminchlorides (Peyrones Chlorid, früher Platosemidiamminchlorid genannt), die leicht nach der Methode von Vézes (siehe oben) gelingt, wenn man die entsprechenden Ammoniumsalze anwendet usw. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1565.)  $\beta$

Tripropylidendiaminchromsalze. Von P. Pfeiffer und M. Haimann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1063.)

Zur Kenntnis der Thioharnstoffmetallsalze. Von Volkmar Kohlschütter. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1151.)

Über Kobalto- und Kobalti-Rhodanverbindungen. Von Julius Sand. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1436.)

Notiz über die Konstitution der Vanadindoppelfluoride. Von Fritz Ephraim. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 80.)

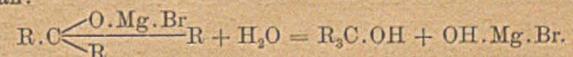
## 3. Organische Chemie.

### Über magnesiumorganische Verbindungen.

#### II. Einwirkung von Phosgen.<sup>8)</sup>

Von Franz Sachs und Hermann Loevy.

Phosgen tritt mit magnesiumorganischen Verbindungen glatt in Reaktion; als Hauptprodukt erhält man dabei tertiäre Alkohole. Die Verf. haben sich besonders mit Körpern der aromatischen Reihe beschäftigt. Auch hier (wie in der aliphatischen Reihe von Grignard gezeigt) verläuft die Reaktion fast ausschließlich so, daß 1 Mol.  $\text{COCl}_2$  mit 3 Mol. der Magnesiumverbindung in Reaktion tritt. Vermutlich tritt zunächst aus 2 Mol. der letzteren und Chlorkohlenoxyd Halogenmetall aus:  $2\text{Br} \cdot \text{Mg} \cdot \text{R} + \text{COCl}_2 = 2\text{Br} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Cl} + \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ . Alsdann lagert sich an das entstandene Keton die dritte Molekel der Magnesiumverbindung in der bekannten Weise unter Bildung eines tertiären Alkohols an:



Die Reaktion verläuft beim Benzolderivat sehr glatt, Ausbeute über 50 Proz.; dagegen treten bei den Tolylderivaten Komplikationen ein, während die Verbindung aus Benzylbromid wieder das Tribenzylcarbinol in einer Ausbeute von über 35 Proz. eutstehen ließ. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1588.)  $\beta$

<sup>7)</sup> Compt. rend. 1887. 105, 1067.

<sup>8)</sup> Vergl. D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 585; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 95.

## Über Siliciumverbindungen. II.

Von Walther Dilthey.

Wie vor kurzem<sup>9)</sup> gezeigt wurde, werden bei der Einwirkung von Siliciumchlorid auf Acetylaceton unter allen Umständen 3 Chloratome des Chlorids durch 3 Acetylacetonreste ersetzt. Verf. hat diese Reaktion auch auf andere 1,3-Diketone, z. B. Benzoylaceton, ausgedehnt. Dieses liefert, wenn auch weniger leicht, den früher beschriebenen analogen Produkte. Allerdings konnte das einfache Chlorid oder dessen Chlorhydrat bis jetzt nicht dargestellt werden; um so leichter gestaltet sich jedoch die Darstellung der Doppelsalze desselben, und es ergibt sich hierbei die interessante Tatsache, daß mit Eisenchlorid verhältnismäßig leicht zwei in bezug auf Krystallform und Schmelzpunkt durchaus verschiedene Doppelsalze erhalten werden, welche der Analyse nach dieselbe empirische Zusammensetzung aufweisen; wahrscheinlich liegt hier Isomerie vor. — Das Einwirkungsprodukt von Siliciumchlorid auf Dibenzoylmethan zeichnet sich durch relative Beständigkeit aus und liefert sehr schwer lösliche Doppelsalze. — Analog wie Siliciumchlorid reagiert Siliciumbromid mit Acetylaceton. Gibt man zu der Chloroformlösung des Reaktionsproduktes Brom im Überschuß hinzu, so bildet sich unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung hauptsächlich eine in gelben Nadelchen krystallisierende Verbindung, die mit dem Einwirkungsprodukt von Brom auf Triacetylacetonylsiliciumchloridchlorhydrat<sup>10)</sup> identisch und ein Perbromid zu sein scheint. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1595.)  $\beta$

## Zur Kenntnis der einfachsten Chloräther.

Von E. Wedekind.

Verf. teilt zunächst ein Verfahren zur Darstellung der einfachsten Chlormethyläther mit, welches durch das D. R. P. 135 810 geschützt und als solches in der „Chemiker-Zeitung“<sup>11)</sup> bereits beschrieben ist. Dann geht er auf die Eigenschaften dieser Chlormethyläther näher ein. Sie sind bekanntlich sehr unbeständig, gegen Wasser und Feuchtigkeit sehr empfindlich; sie sind vorzügliche Formaldehydüberträger, namentlich in solchen Fällen, wo die Reaktion mit dem einfachen Formaldehyd langsam oder schwierig vor sich geht. Durch Einwirkung der Chloräther auf Salze von organischen Säuren gelangt man zuweilen zu den Alkyläthermethylestern R.CO.OH.CH<sub>2</sub>.O.Alk der letzteren; jedoch zeigen die Salze von Carbonsäuren einen sehr verschiedenen Grad von Reaktionsfähigkeit. Die Ameisensäureester z. B. erhält man so aus Kalium- oder Calciumformat nicht, wohl aber, wenn man reines, fein gepulvertes Bleiformat mit den berechneten Mengen Chlormethyläther schüttelt und nach eingetretener Reaktion noch kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt. — Die Chlormethyläther, wie auch die Ameisensäureester sind ausgezeichnete Desinfektionsmittel, die dem Formaldehyd anscheinend an Wirkung übertreffen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1383.)  $\beta$

## Über Formaldehydderivate des Acetophenons.

Von C. M. van Marle und B. Tollens.

Beim Einwirken von Formaldehyd und Salmiak auf Acetophenon nimmt 1 Mol. Acetophenon 2 Mol. CH<sub>2</sub>.OH auf, ein anderes dagegen nimmt nur 1 Mol. CH<sub>2</sub>.OH auf, und die beiden Komponenten addieren sich zu einer neuen Substanz vom Schmp. 156°, dem Trimethylol-bis-acetophenon,  $C_{15}H_{22}O_5 = (HO.CH_2)_2CH > C < \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} < C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2.CH_2.OH \end{matrix}$ . Das Carbonyl des Acetophenons nimmt bei der Reaktion keinen Wasserstoff auf, und diese Abweichung von den früher beschriebenen Resultaten der Formaldehydsynthesen mag darauf beruhen, daß nicht Kalk oder Baryt, sondern Salmiak, also ein als Säure wirkender Stoff, als Kondensationsmittel angewendet worden ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Monomethylolacetophenon unter Bildung von Phenylvinylketon  $CO < \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH:CH_2 \end{matrix}$ , und das Dimethylolacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH(CH_2.OH)_2$ , bleibt zurück, es krystallisiert mit 1 Mol. Wasser aus. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1351.)  $\beta$

## Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Isovaleraldehyd und auf Önanthol.

Von C. M. van Marle und B. Tollens.

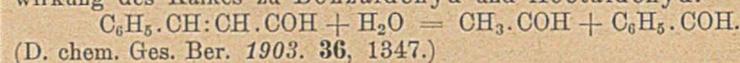
Bei den Arbeiten von Tollens und seinen Schülern über die Einwirkung von Formaldehyd in aldehyd- und ketonartige Stoffe der Fettsäure-Gruppe bei Gegenwart von Kalk oder Baryt hat sich gezeigt, daß der Wasserstoff jener Kohlenstoffatome, welche der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbart sind, Atom für Atom durch CH<sub>2</sub>.OH ersetzt wird, und zugleich daß die Aldehyd- und Ketongruppen je 2 Wasserstoffatome aufnehmen und zu CH<sub>2</sub>.OH bzw. CH.OH werden. Diese Regel ließ sich auch beim Isovaleraldehyd und beim Önanthol bestätigen. Ersterer gab mit Formaldehyd ein Trimethylolderivat,  $(CH_3)_2CH.C(CH_2.OH)_3$ , welches man auch als Dimethylpentaglycerin oder 2-Methyl-3,3-dimethylbutanol-(4):  $CH_3.CH.C(CH_2.OH)_2.CH_2.OH$  bezeichnen kann. Diese Substanz krystallisiert gut, ihre Natur als dreiwertiger Alkohol wurde durch die Darstellung und die Eigenschaften des Triacetates und des Tribenzoates bewiesen. — Aus dem Önanthol kann ein Tetryl-

pentaglycerin,  $C_4H_9.CH_2.C(CH_2.OH)_3$  entstehen, doch ist dieses nach den Versuchen der Verf. nur schwer zu isolieren. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1341.)  $\beta$

## Über die Einwirkung von Formaldehyd und Kalk auf Zimtaldehyd.

Von C. M. van Marle und B. Tollens.

Die Verf. haben die Reaktion von Formaldehyd und Kalk oder Baryt auf Stoffe der aromatischen Reihe mit etwas längeren aliphatischen Aldehyd- oder Keton-Seitenketten untersucht, und zwar zunächst am Zimtaldehyd. Hier gelang eine Einführung von Formaldehyd jedoch nicht, vielmehr zerfiel der Zimtaldehyd — jedenfalls unter Wasseranlagerung an die Stellen der doppelten Bindung — unter der Einwirkung des Kalkes zu Benzaldehyd und Acetaldehyd:



## Die Addition von Brom an Phenylbutadien.

Von C. N. Riiber.

Die Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes Phenylbutadien führt zunächst zu einem aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in großen, schön ausgebildeten, schwach gelblichen Prismen (Schmp. 94°) krystallisierenden Dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CH:CH.CH_2.Br$ . Durch Austausch der Bromatome gegen Methyl und Spaltung des gebildeten Kohlenwasserstoffs entstand Dimethylbutenylbenzol,  $C_6H_5.CH(CH_3).CH:CH.CH_2.CH_3$ , ein obstartig riechendes, leicht flüssiges Öl. Wenn man die Mutterlauge von der Darstellung des Phenylbutadiendibromides im Paraffinexsikkator verdunsten läßt, bleiben zwei Tetrabromide zurück: in überwiegender Menge das bereits beschriebene Tetrabromid vom Schmp. 151° und in verhältnismäßig sehr geringer Menge ein Tetrabromid vom Schmp. 76°, welches in Ligroin weit leichter löslich ist als jenes. Das letztere Tetrabromid soll noch näher untersucht werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1404.)  $\beta$

Über die Addition von Säuren an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone.

Von D. Vorländer und E. Mumme.

Aus der Arbeit der Verf. sei als wesentliches Ergebnis hier nur folgendes hervorgehoben: Die Reaktion der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone mit Säuren ist keine Ionenreaktion und beruht auch nicht auf den „basischen“ Eigenschaften des Sauerstoffs oder Kohlenstoffs, sondern sie gehört zu der großen Klasse von Additionsvorgängen, die an der Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff, Phosphorpentachlorid, Stickstofftetroxyd, Calciumcarbonat, Chloralhydrat, Chlorammonium usw. ausführlich studiert worden sind. Sie beruhen auf Änderungen des Sättigungszustandes der Elemente bzw. der Quantität der Energie und stehen in keinem direkten Zusammenhange mit der Qualität der Substanz als Salz, Base, Säure oder Nichtelektrolyt. — In einem besonderen Teile der Arbeit behandelt dann D. Vorländer Farbänderungen bei Additionsvorgängen, worauf hier nicht eingegangen werden kann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1470.)  $\beta$

## Chemische Lichtwirkungen. (VI. Mitteilung.)

Von Giacomo Ciamician und P. Silber.

Die Verf. haben die Einwirkung des Lichtes auf Benzaldehyd, Benzophenon und einige andere Ketonverbindungen in Gegenwart von Alkoholen und anderen Lösungsmitteln untersucht. Benzaldehyd, allein dem Lichte während eines ganzen Sommers ausgesetzt, geht zum größten Teile (neben etwas Benzoesäure) in ein harziges Polymeres über; die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol führte zur Formel  $(C_7H_6O)_9$ . — Weiter entstand aus Benzaldehyd und Benzylalkohol: Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin vom Schmp. 121° neben Harz. Benzophenon und Benzylalkohol: Benzopinakon vom Schmp. 186°, bei 168° schmelzende Nadeln eines Körpers von der Formel  $C_{20}H_{18}O_2$ , der vielleicht durch Addition von Benzylalkohol zum Keton entstanden ist und folgende Konstitution haben könnte:  $C_6H_5.C(OH)-CH.OH$  ferner Hydrobenzoin neben gleichzeitig vorhandenem Isohydrobenzoin und Harz. Benzophenon und Ameisensäure: Die Lösung blieb, von geringer Harzbildung abgesehen, unverändert. Benzophenon und Cymol: Ein — jedoch nicht abschließender — Versuch ergab die Bildung von Benzopinakon. Benzophenon und Benzaldehyd: Der Versuch lieferte ein wenig befriedigendes Resultat, es wurde ein in farblosen Nadeln vom Schmp. 236—237° krystallisierender Körper von der Formel  $C_{41}H_{34}O_6$  erhalten und Harz. Benzil und Äthylalkohol: hauptsächlich Harz, daneben Benzaldehyd, Benzoesäureäthylester, in etwas größerer Menge Benzoesäure und Benzoin. Benzil und Paraldehyd: Harz als Hauptprodukt, Benzoin und Desoxybenzoin  $(C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5)$ . Opiansäure und Äthylalkohol: Das Licht begünstigt hier die Esterifikation, es bildete sich der sogen. Pseudoester der Opiansäure,  $C_{12}H_{14}O_5$ , Schmp. 92°. Allophan und Äthylalkohol: Allophanin und Aldehyd. — Aceton wird in nicht völlig verschlossenen Flaschen zu Ameisensäure und Essigsäure oxydiert. Im zugeschmolzenen Kolben jedoch bewirkt Wasser unter dem Einflusse des Lichtes eine Spaltung in Essigsäure und Methan.  $CH_3.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.COOH + CH_4$ . (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1575.)  $\beta$

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 122.<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 1044.<sup>10)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 927.

## Über Kohlenwasserstoffe der Zyklohexadienreihe.

Von C. Harries und Wilhelm Antoni.

Die Darstellungsmethode für Kohlenwasserstoffe der Dihydrobenzolreihe besteht darin, daß nach Harries das phosphorsaure Salz eines Amins bzw. Diamins der trockenen Destillation unterworfen wird. Auf diesem Wege ist die Möglichkeit gegeben, sowohl zu einfach, wie auch zu zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Die Anwendbarkeit der Methode ist beschränkt, da man zur Darstellung der Amine in den meisten Fällen von gesättigten oder ungesättigten Ketonen bzw. Diketonen ausgehen und diese in ihre Oxime, Oxaminooxime bzw. Dioxime überführen muß. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 88.)  $\delta$

## Synthesen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste. (I.)

Von August Klages.

Durch Behandlung mit Natrium und Alkohol werden fettaromatische Ketone zu Carbinolen reduziert; dabei treten sekundär gesättigte Benzolkohlenwasserstoffe auf, deren Entstehung im Sinne des Schemas  $\text{CH(OH)·CH}_2\text{·R} \rightarrow \text{CH:CH·R} \rightarrow \text{CH}_2\text{·CH}_2\text{·R}$  auf die Reduktion der Styrole zurückzuführen ist. Verf. hat nun verschiedentlich Methoden angegeben, nach denen Styrole in guter Ausbeute aus Carbinolen dargestellt werden können. Da sich die Carbinole aus den drei großen Körperklassen, den Aldehyden, Säuren und Ketonen, entweder durch Reduktion oder nach der Methode von Grignard erhalten lassen und, soweit sie die Gruppe  $\text{R}_1\text{·CH·C·OH}$  enthalten, sämtlich in Styrole überführbar sind, so erhellt daraus zur Genüge, in welcher Reichhaltigkeit nach der Reaktion  $\text{R}_1\text{·C·C} + \text{H}_2 = \text{R}_1\text{·CH·CH}$  Benzolkohlenwasserstoffe aus Styrolen dargestellt werden können. Auf diese Weise sind zahlreiche alkylierte oder in der Seitenkette arylierte Benzole dargestellt worden. Diese Methode liefert Produkte von großer Reinheit. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1628.)  $\beta$

## Das Verhalten der Vinylgruppe bei der Reduktion.

## Äthylerte Benzole.

Von August Klages und Rudolf Keil.

Reduziert man reines, monomolekulares Styrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{·CH:CH}_2$ , in siedender, absolut alkoholischer Lösung mit Natrium, so entsteht daraus glatt Äthylbenzol,  $\text{CH:CH}_2 \rightarrow \text{·CH}_2\text{·CH}_3$ . Dasselbe gilt von den Kernhomologen des Vinylbenzols. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1632.)  $\beta$

Notiz über *p*-Chlor-*o*-nitroanisol.

Von Frédéric Reverdin.

Verf. stellt fest, daß das nach dem D. R. P. 140 133 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>12)</sup> erhaltene *p*-Chlor-*o*-nitroanisol mit dem früher von ihm<sup>13)</sup> dargestellten Körper identisch, nicht etwa ein Isomeres ist. Der korrigierte Schmelzpunkt des *p*-Chlor-*o*-nitroanisols wurde zu 97,5<sup>0</sup> gefunden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1689.)  $\beta$

## Umwandlungsvorgänge bei aromatischen Nitrothioharnstoffen.

Von K. Elbs und H. Schlemmer.

Bei Versuchen über die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrothioharnstoffe erhielten die Verf. unerwartete Ergebnisse, zu deren Aufklärung eine Untersuchung über die chemische Beständigkeit der betreffenden Thioharnstoffe nötig wurde. Die Aufarbeitung der Reduktionsprodukte lieferte nämlich stets erhebliche Mengen nichtsubstituierter Thioharnstoffe, als ob bei der Reduktion die Nitrogruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt worden wäre. Die Verf. machten diese Beobachtung beim *m*-Nitrodiphenylthioharnstoff  $\text{NO}_2\text{·C}_6\text{H}_4\text{·NH·CS·NH·C}_6\text{H}_5$ , bei dem *m*-Nitrophenyl-*o*-tolylthioharnstoff  $\text{NO}_2\text{·C}_6\text{H}_4\text{·NH·CS·NH·C}_6\text{H}_4\text{·CH}_3$  und bei dem *m*-Nitrophenyl-*p*-tolylthioharnstoff  $\text{NO}_2\text{·C}_6\text{H}_4\text{·NH·CS·NH·C}_6\text{H}_4\text{·CH}_3$ , deren Reduktion neben anderen Produkten Diphenylthioharnstoff, Di-*o*-tolylthioharnstoff und Di-*p*-tolylthioharnstoff ergab. Die eingehende Untersuchung des chemischen Verhaltens wurde am *m*-Nitrodiphenylthioharnstoff durchgeführt. Dieser zersetzt sich schon durch Kochen seiner alkoholischen Lösung, und zwar nach zwei Richtungen: er spaltet sich einerseits in Anilin und *m*-Nitrophenylsenfö, andererseits in *m*-Nitrilanilin und Phenylsenfö:  $\text{NO}_2\text{·C}_6\text{H}_4\text{·NH·CS·NHC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{NO}_2\text{·C}_6\text{H}_4\text{·NCS} + \text{C}_6\text{H}_5\text{·NH}_2$  Durch Addition der Senföle an die Amine entstehen dann neben dem Ausgangsmateriale, dem Nitrodiphenylthioharnstoff, der einfache Diphenylthioharnstoff und der Dinitrodiphenylthioharnstoff. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 479.)  $\delta$

## Hydrolyse des kristallisierten Oxyhämoglobins aus Pferdeblut.

Von Emil Abderhalden.

Nachdem in einer früheren Arbeit gezeigt worden war, daß sich bei der Hydrolyse des kristallisierten Oxyhämoglobins aus Pferdeblut mit Salzsäure nach der Veresterungsmethode die folgenden Spaltungsprodukte nachweisen lassen: Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin und  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure, versuchte Verf. die Mengenverhältnisse der genannten Verbindungen festzustellen und anderenteils weitere am Aufbau der Globinmolekel beteiligte Komplexe

zu isolieren. Neu aufgefunden wurden: Tyrosin, Cystin, Serin, Oxy- $\alpha$ -pyrrolidincarbonensäure, Lysin, Arginin, Histidin und Tryptophan. Berechnet man die Mengen der erhaltenen Spaltungsprodukte auf 100,0 g Oxyhämoglobin, dann ergibt sich folgendes:

Alanin . . . . .	4,02 Proz.	Serin . . . . .	0,54 Proz.
Leucin . . . . .	27,82 "	Oxy- $\alpha$ -pyrrolidincarbon-	
$\alpha$ -Pyrrolidincarbon-	2,25 "	säure . . . . .	1,00 "
Phenylalanin . . . . .	4,06 "	Tyrosin . . . . .	1,28 "
Glutaminsäure . . . . .	1,66 "	Lysin . . . . .	4,10 "
Asparaginsäure . . . . .	4,25 "	Histidin . . . . .	10,50 "
Cystin . . . . .	0,30 "	Arginin . . . . .	5,20 "
		Tryptophan . . . . .	vorhanden.

Gegeben wurden 66,98 Proz. an Spaltungsprodukten des Hämoglobins oder 69,87 Proz. des Globins. Der Prozentsatz der noch fehlenden Spaltungsprodukte ist also noch ein sehr hoher. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 484.)  $\omega$

## Hydrolyse des kristallisierten Serumalbumins aus Pferdeblut.

Von Emil Abderhalden.

Zur Hydrolyse wurden 250 g zweimal umkristallisiertes Serumalbumin verwendet; dieses wurde 6 Std. am Rückflußkühler mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 gekocht, die Lösung im Vakuum eingeeengt, verestert und die Ester in Freiheit gesetzt. Auf 100 g bei 100<sup>0</sup> getrocknetes Serumalbumin berechnet, ergeben sich folgende Mengenverhältnisse:

Alanin . . . . .	2,68 Proz.	Asparaginsäure . . . . .	3,12 Proz.
Leucin . . . . .	20,00 "	Cystin . . . . .	2,30 "
$\alpha$ -Pyrrolidincarbon-	1,04 "	Serin . . . . .	0,6 "
Phenylalanin . . . . .	3,08 "	Tyrosin . . . . .	2,1 "
Glutaminsäure . . . . .	1,52 "	Tryptophan . . . . .	vorhanden.

Hinzuzurechnen wäre noch das in Leucinimid (0,48 g) übergegangene Leucin. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 495.)  $\omega$

Über Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgröße des Malonsäurediäthylesters. Von Heinrich Goldschmidt und Victor Scholz. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1333.)

Über Benzaldehydphenylhydrazon-*N*-carbonsäurechlorid. Von M. Busch und Aug. Walter. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1357.)

Über 2,4-Dialkylsemicarbazide und deren intramolekulare Umlagerung. Von M. Busch und Rob. Frey. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1362.)

Über Trihydromethylenfurfuranoxim und sein Salzsäure-Additionsprodukt. Von Kurt Schara. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1379.)

Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf einige Santoninabkömmlinge. Von E. Wedekind und O. Schmidt<sup>14)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1386.)

Notizen über die Azosantonsäuren. Von E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1395.)

Ein neuer Benzolringschluß. Von Fr. Fichter und E. Grether. Ebenfalls schon kurz mitgeteilt<sup>15)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1407.)

Über die Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Benzolazoacetessigester. Von B. Prager. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1449.)

Über fettaromatische Aminoazokörper. III. Von B. Prager. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1451.)

Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Dibenzalacetone. Von D. Vorländer und M. Schroedter. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1490.)

Über Dibenzalacetondibromid. Von Paul Groebel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1497.)

Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Zyklopentanon. Von Curt Mentzel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1499.)

Über das Methylenaminoacetnitril. Von Aug. Klages. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1506.)

Zur Kenntnis des Cotarnins. Von Martin Freund und Franz Becker. Hierüber ist bereits im wesentlichen Mitteilung gemacht worden<sup>16)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1521.)

Über die Anile der Methoxybenzaldehyde und ihr Verhalten gegen Jodmethyl. Von Martin Freund und Franz Becker. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1537.)

Über die Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren. Von Rud. Wegscheider. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1541.)

Über die Bildung der Estersäuren. Von Rud. Wegscheider. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1544.)

Notiz über ein eigentümliches Verhalten des Galleins. Von Richard Meyer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1561.)

Über die Theorie des Verseifungsprozesses. Von L. Balbiano. Polemik gegen Lewkowitsch. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1571.)

Über Apocodein und Piperidocodid. Von E. Vongerichten und Fritz Müller. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1590.)

Über die Reduktion des *o*-Nitroacetophenons. Ein Beitrag zur Kenntnis der ersten Indigosynthese. (VI. Mitteilung über Anthranil.) Von Eug. Bamberger und Franz Elger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1611.)

Zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf Nitrile. Von R. von Walther. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 445.)

<sup>14)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 609.<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 241.<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 17.

## 4. Analytische Chemie.

## Gasvolumetrische

Kohlensäurebestimmung durch Druck- oder Flüssigkeits-Messung.  
Gasvolumetrische Bestimmungen in Gaskolben.

Von A. Wohl.

Verf. beschreibt in den vorliegenden beiden Arbeiten neue Methoden der Gasbestimmungen mit Hilfe seines Gaskolbens<sup>17)</sup>, die wegen ihrer bequemen Ausführbarkeit das Interesse weiterer Kreise beanspruchen, sich aber kurz nicht wiedergeben lassen. In der ersten Mitteilung wird die Bestimmung der Kohlensäure in Lösungen, in der zweiten eine Ammoniakbestimmung mittels Bromnatronlauge und eine Kohlensäurebestimmung in festen Carbonaten beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1412, 1417.)  $\beta$

Der Nachweis des Phosphors nach  
den Methoden von Muckerji und Habermann-Österreich.

Von J. Schindelmeiser.

Die günstigen Resultate, welche Muckerji in seinem Apparate erhalten hat, veranlaßten den Verf., die Methode zu prüfen. Phosphor, in Substanz oder in Öl gelöst, wurde faulenden Körpern und auch Blut zugesetzt; die Masse, 5—8 Tage sich selbst überlassen, diente als Objekt. Während im Muckerjischen Apparate nur ein sehr geringes und undeutliches Leuchten gesehen wurde, gaben die Objekte im Mitscherlich'schen Apparate stets andauerndes, deutliches Leuchten. Daher hält Verf. die Methode des Phosphornachweises nach Muckerji für wenig empfindlich und für die Praxis nicht empfehlenswert. Die Habermann-Österreichische Methode ist eine Modifikation der Mitscherlich'schen und besteht darin, daß im Augenblicke des Leuchtens in den Kühler Wasser eingeleitet wird. Geeignet ist diese Methode für Objekte, die neben Phosphor auch Alkohol enthalten, welcher das Leuchten des Phosphors erheblich verdunkelt. Verf. findet, daß es geeigneter ist, statt Wasser Wasserdampf mit dem Phosphorwasserstoff eintreten zu lassen, und er leitet in das Gefäß, welches das Untersuchungsobjekt enthält, und in den Kühler Wasserdampf ein. Minimale Spuren Phosphor geben mit verschiedenen organischen Substanzen, selbst bei Gegenwart von Alkohol und Carbonsäure, stets positive Resultate. (Rezept 1903. 2, 18.)  $\alpha$

## Über die Salpetersäurebestimmung von Ulsch.

Von Fr. Štolba.

Verf. hat bei der Bestimmung von Salpetersäure nach der Methode von Ulsch (durch Reduktion mit Ferrum hydr. reduct.) auffallend hohe Resultate bekommen und die Ursache in dem salpetrige Säure enthaltenden Natriumhydroxyd gefunden. Die Anwesenheit von Nitrit in Natron- oder Kalilauge läßt sich leicht erklären dadurch, daß man zum Beseitigen von Ferrocyaniden, Sulfiten usw. das Natriumhydroxyd mit Natriumnitrat behandelt. Durch die Reduktion mit Eisen entwickelt so eine nitrithaltige Natronlauge Ammoniak. Verf. empfiehlt daher, das Kalium- oder Natriumhydroxyd vorher auf Nitrit durch Destillation mit einigen Stücken Aluminium zu prüfen. (Časopis pro průmysl chemický 1903. 13, 171.)  $\beta$

## Jod in Natriumnitrit.

Von Fr. Štolba.

Verf. hat gefunden, daß Nitrit manchmal kleine Mengen Natriumjodid enthält, und rät, das Nitrit, wenn man es als Reagens auf Jod anwendet, zuerst zu untersuchen. (Časopis pro průmysl chemický 1903. 13, 172.)  $\beta$

Über quantitative Trennungen  
durch Persulfate in saurer Lösung. (III. Mitteilung.)

Von M. Dittrich und C. Hassel.

Die Verf. berichten über weitere Versuche zur Trennung von Metallen der Magnesiumreihe mittels Persulfate. Die Trennung von Mangan und Cadmium wird genau so wie die von Mangan und Calcium in etwa 400—500 ccm Flüssigkeit unter Zugabe von 3 ccm konzentrierter Salpetersäure und etwa 20 ccm 10-proz. Ammoniumpersulfatlösung ausgeführt; es empfiehlt sich, das Waschwasser anfänglich mit etwas Salpetersäure anzusäuern, um die letzten Spuren Cadmium zu entfernen. — Die Trennung von Mangan und Quecksilber gelingt nur, wenn letzteres als Cyanid vorliegt oder in solches übergeführt wird. — Die Trennung von Mangan und Kupfer verläuft vollkommen scharf in schwach salpetersaurer Lösung, wenn hierbei außerdem noch der Manganniederschlag auf dem Filter erst einige Male mit 2-proz. Salpetersäure und schließlich mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde; auf diese Weise ließ sich das Mangan vollständig kupferfrei erhalten, ohne daß dabei Mangan mit in das Kupferfiltrat überging. — Um Mangan von Nickel zu trennen, fällt man das Mangan aus der salpetersauren Lösung der Salze beider Metalle, analog wie bei Mangan und Cadmium, aus und säuert anfangs das Waschwasser schwach an; der Manganniederschlag ist vollkommen frei von Nickel. — Eine Trennung von Mangan und Kobalt durch Persulfat in saurer Lösung war nicht durchzuführen. Ebenso wenig gelang es, auf diese Weise Mangan und Eisen zu trennen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1423.)  $\beta$

## Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

Von Edmund Knecht und Eva Hibbert.

Schon früher<sup>18)</sup> hat Knecht auf die ausnehmend große Reduktionskraft des Titanchlorids aufmerksam gemacht und auf die Verwendbarkeit des Salzes zur quantitativen Bestimmung von Eisen und von Azofarben hingewiesen. In der vorliegenden Arbeit werden hierüber nähere Mitteilungen gemacht. Zunächst wird die Herstellung der Titanchlorid-Titerflüssigkeit kurz angegeben. Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens als Ferrisalz ( $TiCl_3 + FeCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2$ ) titriert man mit der eingestellten Titanchloridlösung in die Lösung des Ferrisalzes, bis eine herausgenommene Probe mit Rhodankalium keine Färbung mehr gibt. Wenn Ferro- und Ferrisalz in derselben Probe zu bestimmen sind, titriert man zuerst das Ferrosalz in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mittels Permanganates und das Gesamteisen mittels Titanchlorids; die Differenz gibt das Ferrieisen an. — Bestimmung von Azoverbindungen. Bekanntlich werden die Azoverbindungen in saurer Lösung verhältnismäßig leicht reduziert, und zwar tritt dabei unter Spaltung der Azogruppe eine bleibende Entfärbung ein. Unter Anwendung von Titantrichlorid als Reduktionsmittel geht diese Spaltung quantitativ vor sich, wobei auf eine Azogruppe 4 Mol. Trichlorid in Reaktion treten. Vorausgesetzt wird, daß der zu untersuchende Azokörper in Wasser löslich ist oder sich durch Sulfonieren ohne Zersetzung in eine wasserlösliche Verbindung verwandeln läßt. Man titriert dann die kochend heiße, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mit der eingestellten Titanchloridlösung, bis die Farbe verschwindet; der Farbstoff wirkt dabei als sein eigener Indikator. — Bei den Nitrokörpern verläuft ebenfalls die Reduktion in saurer Lösung zu primären Aminen mittels Titantrichlorids glatt und quantitativ; dabei treten auf eine Nitrogruppe 6 Mol. Trichlorid in Reaktion. Einige Nitrokörper können, obschon sie intensiv gefärbt sind, nicht als eigene Indikatoren wirken, da die Farbe vor Vollendung der Reduktion verschwindet. Infolgedessen mußte für alle Bestimmungen die indirekte Methode verwendet werden. — Auch zur Bestimmung von Nitrosokörpern läßt sich die Methode verwenden. Eine Anzahl Beleganalysen für die verschiedenen Bestimmungen ist beigelegt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1549.)  $\beta$

Untersuchungen zur  
Methode der Fettbestimmung in tierischem Material.

Von W. Glikin.

Nach einem kurzen geschichtlichen und kritischen Überblick über die verschiedenen Arbeiten über Fettextraktion geht Verf. zur Prüfung der üblichen Methoden über und kommt zu dem Schluß, daß die Rosenfeld'sche Methode, welche die höchste Prozentzahl Extrakt liefert, bedenklich ist wegen des hohen Gehaltes des Extraktes an stickstoffhaltigen Beimengungen, deren Natur nicht näher bekannt ist. Sie bietet dagegen Vorzüge, wenn es sich auch um die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Lecithin handelt. Nach dem Voitschen Verfahren erhält man die geringste Menge Fett und relativ mehr Beimengungen als durch die gewöhnliche Ätherextraktion; die Extraktionsdauer von 24 Stunden ist ungenügend. Durch das Wiederauflösen des Extraktes in Äther oder Petroleumäther werden nicht ausschließlich fettartige Substanzen erhalten, so daß man solches Fett nicht als Reinfett betrachten kann. Das Fett nach der Dormeyerschen Methode konnte Verf. wegen der durch die Verdauung gewinnbaren allzu geringen Extraktmengen nicht näher untersuchen. Hierauf beschreibt Verf. seine Versuche mit Petroleumäther; er benutzte die bei 50—60° siedende Fraktion Petroleumäther und fand, daß durch Extrahieren mit diesem Produkte höhere Fettwerte erhalten werden als nach allen übrigen Methoden. Verf. versuchte nun, das Lecithin, welches dem Fettextrakte beigemengt ist, zu entfernen, und wandte als Reinigungsmittel das Aceton an. Das Fett wurde entweder direkt in Aceton gelöst und vom Rückstande abfiltriert, oder es wurde zuerst in wenig Chloroform gelöst und dann mit Aceton gefällt. Das Ergebnis dieser Versuche führte zu dem Schluß, daß dieser Methode in qualitativer und quantitativer Beziehung der Vorzug gegeben werden muß. Auch vom ökonomischen Standpunkte bewährt sich diese Methode in vorzüglicher Weise, da der Petroläther im Vergleich mit Äthyläther und Chloroform bedeutend billiger und auch nicht so flüchtig ist. (Arch. Physiol. 1903. 95, 107.)  $\omega$

Das Reagens von Wenzell  
und die Identitätsreaktionen des Strychnins.

Von G. Guérin.

Das Reagens von Wenzell (Auflösung von 1 T. Kaliumpermanganat in 200 T. Schwefelsäure) wird mit Recht als eines der empfindlichsten Reagentien auf Strychnin angesehen. Seine Verwendung erfordert im allgemeinen, daß das zu identifizierende Alkaloid frei von jeder Spur fremder Alkaloide sei und nicht von anderen organischen Substanzen begleitet werde. Auch Weinsäure und Zitronensäure, Tartrate, Citrate und Sulfoeyanate färben sich mit dem Reagens blauviolett; jedoch ist die Reaktion weniger intensiv und bleibt weniger bestehen als mit

<sup>17)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 547, 585.<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. Repert 1903. 27, 50.

Strychnin. Die genannten Substanzen sind ohne Wirkung auf das Reagens von Mandolin und auf dasjenige von Kundrat (Auflösungen von 0,50 g bzw. 1 g Ammoniumvanadat in 100 g Schwefelsäure), sowie auf die von Sonnenschein vorgeschlagene schwefelsaure Lösung von Ceroxyd. Was das Kaliumbichromat und Schwefelsäure-Reagens anbelangt, so reagiert es nicht mit Sulfoeyanaten und färbt sich mit Tartraten, Citraten, Weinsäure und Zitronensäure bleibend grün, was nicht mit der vorübergehenden intensiven Blauviolett-färbung verwechselt werden dürfte, die das Strychnin hervorruft. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 17, 553.) *r*

Eine Trennung von Brom und Rhodan. Von F. W. Küster und A. Thiel. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 41.)

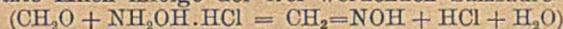
Studie über die quantitative Bestimmung des Antimons. Von L. A. Youtz. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 55.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Die Untersuchung übermäßig stark präservierter Milchproben.

Von M. Siegfeld.

Um Milchproben, welche zur Untersuchung dienen sollen, vor Zersetzung zu schützen, werden sie zweckmäßig mit Formalin oder Kaliumbichromat versetzt. Ein größerer Zusatz von Formalin, d. h. mehr als 1 Tropfen auf 100 ccm Milch, bringt jedoch die Unannehmlichkeit mit sich, daß das Casein in Schwefelsäure schwer löslich und dadurch die Fettbestimmung nach Gerber erschwert wird. Wasserstoffsuperoxyd ist ebenfalls nicht in allen Fällen im stande, den Einfluß des Formaldehyds auf das Casein aufzuheben, dagegen hat Verf. im salzsauren Hydroxylamin ein Reagens gefunden, welches sich vorzüglich zur Bindung des Formaldehyds eignet. Die Hydroxylaminlösung bereitet man aus einem Gewichtsteil des salzsauren Salzes und 2 Gew.-T. Wasser. Da eine mit einer größeren Menge Formalin und salzsaurem Hydroxylamin versetzte Milch infolge der frei werdenden Salzsäure



leicht gerinnt, so empfiehlt es sich, die freie Salzsäure mit Ammoniak zu neutralisieren, und zwar werden auf je 1 ccm der salzsauren Hydroxylaminlösung 0,4 ccm Ammoniak von 0,912 spez. Gew. angewandt. Die Versuche zeigten weiter, daß das Casein um so leichter in Lösung geht, je weniger Zeit zwischen dem Einfüllen der Milch und dem Durchschütteln verfließt. Liegt eine Milchprobe mit unbekanntem Formalin-gehalte zur Untersuchung vor, so verwendet man auf 100 ccm Milch zunächst 2 ccm Hydroxylaminlösung. Die Fettbestimmung nach Gerber läßt sich noch glatt in Milch ausführen, welche 1 ccm Formalin in 100 ccm enthält, wenn man 100 ccm der Milch 4 ccm der salzsauren Hydroxylaminlösung und die entsprechende Menge Ammoniak hinzufügt. Ein größerer Zusatz von Kaliumbichromat zur Milch (15—20 Tropfen einer 5-proz. Lösung auf 100 ccm Milch sind vollständig hinreichend) wirkt ebenfalls störend bei der Gerberschen Fettbestimmung, da außer der Oxydation des Amylalkohols das Casein schwer löslich wird. Die Trockensubstanz der Milch findet man bei Gegenwart von Kaliumbichromat infolge einer Oxydation stets zu niedrig. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 397.) *st*

### Fleischkonservierungsmittel.

Von A. Beythien und W. Hinterskirch.

Außer einem ganz einwandfreien, aus 50 Proz. Salpeter, 43 Proz. Kochsalz und 7 Proz. Milchzucker bestehenden Präparate hatten die Verf. in letzter Zeit ein Fleischkonservierungsmittel unter den Händen, welches neben 82,48 Proz. Kochsalz 15,39 Proz. Natriumbenzoat und 1,21 Proz. Calciumbenzoat enthält. Trotzdem nach den Vereinbarungen bei Fleischwaren alle Konservierungsmittel mit Ausnahme von Kochsalz und Salpeter unzulässig sind, dürfte dem benzoessäurehaltigen Präparate auf Grund der Fassung des Fleischbeschaugesetzes nur schwer beizukommen sein. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 498.) *st*

### Über Milchfleischextrakt.

Von Vargas.

Als Dr. Eberhards Milchfleischextrakt wird jetzt ein dem Fleischextrakte ähnliches Präparat in den Handel gebracht, welches aus möglichst fettfreier Magermilch, aus der zuvor noch das Casein und der Milchzucker gewonnen sind, dargestellt wird. Das Aussehen des Milchfleischextraktes gleicht dem des Fleischextraktes, es hat ähnlichen Geruch und ist in Wasser völlig löslich. Die Untersuchung hatte folgende Ergebnisse: Wasser 28,60, Stickstoffsubstanz 34,01 (darunter Ammoniak 0,25, Albumosen 0,80, Xanthin 0,65), Mineralstoffe 17,59, stickstofffreie Extraktstoffe 19,80 Proz.; in der Asche: Kali 44,96, Phosphorsäure 36,56 Proz. Der hohe Gehalt an Kali und Phosphorsäure erklärt sich dadurch, daß bei der Darstellung des Extraktes es nötig ist, mehrmals alkalisch zu machen bzw. anzusäuern. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 343.) *s*

### Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fluor in Wein.

Von H. Beckurts und W. Lehrmann.

Die Verf. empfehlen ein Verfahren, welches eine Modifikation der seinerzeit von Sestini angegebenen Methode darstellt und beschreiben den zur Ausführung erforderlichen Apparat, den sie auch bildlich wiedergeben. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 369.) *s*

### Untersuchung zweier Klärmittel für Wein und Branntwein.

Von K. Windisch.

Die von Jungnickel & Lohmann in Hamburg in den Handel gebrachte, in Deutschland patentierte „Heins Schnellklärung“ besteht aus einem Paket Gelatine, einer Lösung No. 1, welche in 100 ccm 11,417 g kristallisiertes, mit etwas Zinkchlorid verunreinigtes Zinksulfat enthält, und einer Lösung No. 2, welche aus einer wässrigen Lösung von 10,522 g kristallisiertem Ferrocyanalkalium in 100 ccm besteht. Mischt man nach Vorschrift gleiche Volumina der beiden Lösungen, so wird das Zink vollständig als Ferrocyanzink abgeschieden, während ein Überschuß an Ferrocyanalkalium gelöst bleibt. Praktische, mit Wein ausgeführte Versuche zeigten jedoch, daß auch das Ferrocyanzink in den Säuren des Weines nicht unlöslich ist, denn 1 l eines in obiger Weise behandelten, klar filtrierten Weines enthielt 36,3 mg Zinkoxyd. Die „Heins Schnellklärung“ ist daher zum Schönen von Wein usw. gesetzlich nicht zulässig. — Das von Max Münter in Hannover hergestellte Schnellklärungsmittel „Blitz“ besteht aus zwei Flüssigkeiten, und zwar ist Präparat A eine wässrige Lösung von 7 g kristallisiertem Zinksulfat, 1,26 g Hausenblase, 0,1 g Salicylsäure und 0,56 g einer organischen Säure in 100 ccm; Präparat B besteht aus einer wässrigen Lösung von 3,2 g kristallisiertem Ferrocyanalkalium und 6 g Kaliumcarbonat in 100 ccm. Mischt man von diesem Klärmittel je gleiche Volumina, so fällt nur ein Teil des Zinks als Ferrocyanzink und ein beträchtlicher Teil als Zinkcarbonat aus, während das Filtrat große Mengen Kaliumcarbonat enthält. Selbstverständlich wird bei Verwendung dieses Klärmittels für Wein ein Teil des Zinkcarbonates durch die Säuren des Weines gelöst. So enthielten die klaren Filtrate zweier auf diese Weise geschönter Weine 67,4 bzw. 79,2 mg Zinkoxyd in 1 l. Das Schnellklärungsmittel „Blitz“ ist daher, abgesehen von dem in den Säuren des Weines löslichen Zinkcarbonat, zum Schönen von Wein verboten, weil es Salicylsäure enthält. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 452.) *st*

### Das natürliche

### Vorkommen von Salicylsäure in Erdbeeren und Himbeeren.

Von K. Windisch.

Verf. hat verschiedene Sorten Kirschen und Pflaumen, Reineclauden, Mirabellen, Aprikosen, Pfirsiche, rote, weiße und schwarze Johannisbeeren, rote und weiße Stachelbeeren, Mahoniabeeren, sowie verschiedene Sorten Himbeeren und Erdbeeren auf Salicylsäure geprüft, indem die abgepressten Fruchtsäfte  $\frac{1}{4}$  Std. lang mit 2-proz. Schwefelsäure gekocht, hierauf mit Äther ausgeschüttelt und die erhaltenen Auszüge in entsprechender Weise weiter behandelt wurden. Sämtliche Himbeer- und Erdbeersorten gaben eine deutliche Salicylsäure-Reaktion mit Eisenchlorid, während die übrigen untersuchten Obstsorten keine Spur einer Reaktion lieferten. Nach den ausgeführten kolorimetrischen Bestimmungen beträgt der Salicylsäuregehalt des Himbeersaftes etwa 1,1 mg, derjenige des Erdbeersaftes etwa 2,8 mg in 1 l. Da sowohl Himbeer-, als auch Erdbeersaft nach dem Kochen mit Schwefelsäure stets eine stärkere Salicylsäure-Reaktion geben als bei direkter Ausschüttelung, so ist die Salicylsäure wenigstens zum Teil als Ester in den genannten Früchten enthalten. Nach diesen Resultaten, welche übrigens mit den Berichten verschiedener anderer Chemiker übereinstimmen, dürfte bei der Beurteilung kleiner Mengen Salicylsäure in Himbeer- und Erdbeerpräparaten Vorsicht zu empfehlen sein. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 447.) *st*

### Untersuchung und Beurteilung eingekochter Beeren und Fruchtarmeladen.

Von v. Raumer.

Um in eingekochten Beeren und Fruchtarmeladen den Gehalt an Kapillärsirup verhältnismäßig einfach zu bestimmen, werden 20 g des Untersuchungsmaterials in Wasser auf 150 ccm gelöst, die Mischung  $\frac{1}{2}$  Std. gekocht und unter Zusatz von 15 g mit Wasser angeriebener Preßhefe  $3\frac{1}{2}$  Tage bei 30° C. der Gärung unterworfen. Die vergorene Flüssigkeit versetzt man mit Tonerdehydrat, füllt mit Wasser auf 200 ccm auf, filtriert, dampft 150 ccm des Filtrates ein und bringt die eingeeengte Flüssigkeit nach Zusatz von 5 ccm Bleiessig auf 50 ccm. 25 ccm der von dem Bleiessigniederschlag abfiltrierten Lösung werden mit 2,5 ccm Natriumphosphatlösung versetzt und nach der Filtration im 200 mm-Rohre polarisiert. 11 ccm der auf diese Weise vorbereiteten Flüssigkeit entsprechen 10 ccm der ursprünglichen 30-proz. Lösung. Auf diese Weise erhielt Verf. bei den verwendeten 30-proz. Lösungen von Preiselbeeren, Himbeer-Gelee und -Marmelade, Johannisbeer-Marmelade, Hiftenmark, sowie von gemischten Marmeladen Drehungen von +13,20°, +6,9°, +12,2°, +7,3°, +7,2°, +8,9° und von +18,8°, während der Gehalt dieser Präparate an unvergärbaren Dextrinen 13,5 Proz., 5,97 Proz., 11,86 Proz., 7,7 Proz., 7,85 Proz., 8,14 Proz. und 19,4 Proz. betrug. Die Polarisation gibt somit direkt den Gehalt an unvergärbaren bzw. schwer vergärbaren Dextrinen an, und hieraus kann man den annähernden Zusatz an Stärkesirup berechnen, da der letztere im Mittel etwa 30 Proz. schwer vergärbare Dextrine enthält. Nach den Resultaten des Verf. enthielten die verschiedenen untersuchten Preiselbeeren und Marmeladen 5—84 Proz. Stärkesirup, während andere Produkte nur unter Verwendung

von Rohrzucker und unter Ausschluß künstlicher Farbstoffe hergestellt waren. Im Interesse eines reellen Handels erscheint es geboten, daß eingekochte Beeren, Fruchtmarmeladen, sowie Gelees, welche unter Zuhilfenahme von Kapillarsirup und Farbstoff hergestellt sind, auch als solche entsprechend deklariert werden. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1903. 6, 481.) *st*

Zur Frage der Eiernudeln. Von Varges. (*Pharm. Zentralh.* 1903. 44, 300.)

Weintrocknenkasten. Von M. Pleißner. (*Pharm. Zentralh.* 1903. 44, 329.)

Chemische Untersuchung des langen Pfeffers. Von A. Wangerin. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 453.)

## 6. Agrikulturchemie.

### Untersuchungen über

#### den Wert des 40-proz. Kalidüngesalzes gegenüber dem Kainit.

Zusammengestellt von W. Schneidewind.

Die Versuche sind im Auftrage der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft seit 3 Jahren von einer Reihe von Versuchsstationen ausgeführt worden. Die Versuche zeigen, daß ohne gleichzeitige Anwendung von Stalldünger die Kalidüngung im allgemeinen nicht nur auf den leichteren, kalkärmeren Böden, sondern auch auf besseren Böden außerordentlich günstig gewirkt hat. Und zwar sind hier durch die Kalidüngungen bei Rüben und Kartoffeln, wenn diese in reiner Mineraldüngung oder in Gründüngung standen, außerordentlich hohe Mehrerträge erzielt worden, während bei gleichzeitiger Stallmistdüngung oft ein Erfolg nicht zu verzeichnen ist, und wenn ein solcher unter diesen Verhältnissen eingetreten war, so war er weit geringer. Eine Ausnahme macht hier und da die Futterrübe, welche besonders dankbar für die Kalidüngung ist und eine solche auch neben Stalldüngung meistens gelohnt hat. Neben Gründüngung war die Kalidüngung meist außerordentlich günstig, oft weit höher als bei reiner Mineraldüngung. Die Kartoffeln haben sich sehr empfindlich gegen die Chlorsalze des Kainites erwiesen; zu Kartoffeln hat sich daher das 40-proz. Kalisalz weit besser bewährt als der Kainit, und zwar sowohl auf den besseren, wie auf den leichteren Bodenarten. Als viel weniger empfindlich gegen hohe Salzgaben hat sich die hochgezüchtete Zuckerrübe erwiesen. Während bei den Kartoffeln durch die Kalidüngung regelmäßig eine Erniedrigung des Stärkegehaltes hervorgerufen wurde, hat bei den hochgezüchteten Zuckerrüben nicht nur keine Erniedrigung des Zuckergehaltes, sondern sogar eine Erhöhung desselben stattgefunden; bald wirkte das 40-proz. Kalisalz, bald der Kainit besser, man kann daher bei der Kainitdüngung bleiben. Auch bei der Futterrübe liegt, wenn nicht eine mechanische Verschlechterung des Bodens zu befürchten ist, kein Grund vor, von der Kainitdüngung abzugehen. Im Gegensatz zu Kartoffeln haben sich als außerordentlich dankbar für die Nebensalze, besonders das Kochsalz, die Getreidearten erwiesen, deren Wachstum durch Kochsalzgaben oft außerordentlich gefördert wird. Bei fast sämtlichen mit Getreide ausgeführten Versuchen — hauptsächlich Gerste — hat der Kainit höhere Erträge ergeben als das 40-proz. Kalisalz; es ist daher der Kainit als der geeignetste Getreidedünger für Getreide zu bezeichnen. Bei der Wiesendüngung sind Schlüsse zu Gunsten des einen oder anderen Salzes nicht zu ziehen. (*Arb. d. D. Landw. Ges.* 1903, H. 81.) *w*

#### Ammoniak oder Salpeterstickstoff?

Von W. Schneidewind.

Neuerdings hat Wagner durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf kalkreicheren Bodenarten eine schwächere ist als auf weniger kalkreichen. Setzte er die Wirkung des Salpeters = 100, so hatte die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks betragen:

auf kalkärmeren mit weniger als 0,25 Proz. kohlen-saurem Kalk = 80 Proz.  
auf kalkreicheren mit mehr als 0,25 Proz. kohlen-saurem Kalk = 63 Proz.

Wagner sucht den Grund dieser Erscheinung in einer Verflüchtigung von kohlen-saurem Ammoniak, welches durch die Einwirkung des im Boden vorhandenen kohlen-sauren Kalkes auf das schwefelsaure Ammoniak entstanden ist. Je kalkreicher ein Boden ist, um so schneller wandelt sich das nicht flüchtige schwefelsaure Ammoniak in flüchtiges kohlen-saures Ammoniak um, welches, wenn das schwefelsaure Ammoniak flach auf den Boden gegeben wird, sich verflüchtigt und dem Boden verloren geht. Bei humosen Böden sind solche Verluste kaum zu befürchten, auch wenn sie kalkreicher sind, wie aus den Untersuchungen des Verf. hervorgeht. Diese haben ergeben, daß im Ackerboden nicht nur Vorgänge stattfinden, bei welchen unlösliche Stickstoffverbindungen (Eiweißverbindungen) in lösliche, in Ammoniak und Salpeter umgewandelt werden, sondern auch solche, bei welchen die entgegengesetzten Erscheinungen auftreten, d. h. Salpeter, Ammoniak und Amide wieder durch niedere Organismen in schwer lösliche, den Pflanzen nicht zugängliche Eiweißverbindungen übergeführt werden. Ebenso wie unsere Kulturpflanzen, so gebrauchen auch die meisten niederen Organismen (Bakterien und Pilze) lösliche Stickstoffverbindungen für ihr Leben und entziehen solche zum Teil unseren Kulturpflanzen. Die Umwandlung

von löslichen Stickstoffverbindungen in unlösliche, welche im Ackerboden durch die niederen Organismen hervorgerufen wird, ist mehr eine allgemeine Erscheinung, die eigentliche Salpeterzersetzung, wobei freier Stickstoff entsteht, mehr eine spezielle Erscheinung. Beide Erscheinungen werden durch frische organische Substanz, welche den Bakterien und Pilzen die erforderliche Nährstoff-Kohlenstoffquelle bietet, außerordentlich gefördert. Die geringere Ausnutzung des schwefelsauren Ammoniaks im Vergleich zum Salpeter ist unter gewöhnlichen Verhältnissen hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil des schwefelsauren Ammoniaks während der Vegetationszeit durch die Tätigkeit niederer Organismen in schwer lösliche Stickstoffverbindungen übergeführt wird, welche den Pflanzen nicht zugänglich sind. Unter gleichen Verhältnissen, d. h. ohne Zufuhr organischer Substanz findet ein solcher Vorgang bei einer Salpeterdüngung in merklicher Weise nicht statt. Neben frischem Stalldünger, in welchem die niederen Organismen eine ausgiebige Kohlenstoffquelle finden, kann die Ausnutzung des schwefelsauren Ammoniaks im Vergleich zum Salpeter weiter vermindert werden. Der Grund für diese Erscheinung ist der, daß das schwefelsaure Ammoniak — dies betrifft auch die Amide — den niederen Organismen eine bessere Nährstoffquelle bietet als der Salpeter. Will man daher neben Stalldünger noch eine Stickstoffdüngung verabreichen, so tut man dies besser in Form von Salpeter, zumal der Stalldünger Ammoniakstickstoff in genügender Menge enthält, den Pflanzen aber in der ersten Zeit der Salpeter fehlt. Die Pflanzen nehmen den größten Teil des Ammoniakstickstoffs, da derselbe im Boden bald in Salpeter umgewandelt wird, in Form von Salpeter auf; sie können aber auch den Ammoniakstickstoff als solchen aufnehmen. (*Ill. landw. Ztg.* 1903. 23, 419.) *w*

#### Bakteriologische Untersuchung der Zuckerrüben-Wurzelfasern.

Von Velich.

Allgemein haftet den Wurzelfasern *Clostridium gelatigenosum* an, das sich auch an den Samenknäueln und im Erdboden vorfindet, so daß seine Verschleppung in die Fabriken leicht erklärlich erscheint. Ähnlich verhält es sich wohl beim Zuckerrohre mit *Bac. levaniformans* Smith. (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.* 1903. 27, 475.) *λ*

#### Schälen der Zuckerrüben.

Von Zamaron.

Verf. hält das Schälen der sorgfältig geköpften Rüben für empfehlenswert, da nach seinen Analysen der Saft dann erheblich reiner und besser ist als der der gesamten Rübe. (*Journ. fabr. sucr.* 1903. 44, 21.) *λ*

#### Trocknung der Rübenblätter.

Von Sprongl und Heimann.

Die Arbeit mit Petry-Heckings Apparaten war trotz mancher noch zu beseitigender Anfangsschwierigkeiten befriedigend und lohnend und dürfte sich bald weiter ausbreiten. (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.* 1903. 27, 497, 500.) *λ*

Die Bestimmung des Kalis in Düngemitteln durch Verwendung von Kalkmilch statt Ammoniak und von Ammoniumoxalat als Fällungsmittel. Von C. L. Hare. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 416.)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie.

### Neue Quecksilbersalze für Injektionen.

Von L. Jullien und F. Berlioz.

Es handelt sich um Verbindungen, welche von den Geweben gut vertragen werden, im Organismus leicht und unter reichlicher Absorption des Quecksilbers zersetzlich sind. a) *Kakodylhydrargyrum*; angeblich von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2 = \text{AsO} - \text{ON}_2\text{Hg}$ , grauweißes, in Wasser leicht lösliches Pulver mit 56 Proz. Quecksilber, in Mengen von 0,01 bis 0,02 g gut verträglich. b) *Chlorhydrargyrum*, Ammoniumchloromercurat  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  mit 53 Proz. Quecksilber, durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in warmer Salmiaklösung erhalten. Es ist sehr wenig giftig und koaguliert Eiweiß nicht, wird bei Injektionen schmerzlos ertragen. c) *Oxychlorhydrargyrum*  $\text{HgO} \cdot 2\text{HgCl}_2$  mit 79 Proz. Quecksilber; wenig löslich und stark sauer, wird es durch Zusatz von Ammoniumchlorid sehr verwendbar. d) Gelbes ammoniakalisches Oxyd, Auflösung von gelbem Quecksilberoxyd (1 g) in warmer Lösung von 5 g Salmiak. (*Les nouv. remèdes* 1903. 19, 223.) *sp*

#### Über die

#### Bedeutung des Alkohols für die Konservierung des Chloroforms.

Von Adrian.

Zwei Jahre am Licht aufbewahrte Proben von alkoholfreiem Chloroform enthielten freie Salzsäure und Kohlenstoffoxychlorid. Gleiche, aber mit Alkohol versetzte Proben wiesen diese Zersetzungsprodukte nicht auf, dagegen konnten hierin gechlorte Aldehyde nachgewiesen werden. Der Alkohol hindert also die Zersetzung des Chloroforms nicht, bindet aber die zunächst entstehenden Produkte, Chlor und Salzsäure, unter Bildung unschädlicher Verbindungen. (*Les nouv. remèdes* 1903. 19, 217.) *sp*

## Citrophen und Apolysin.

Von O. Anselmino.

Für das Citrophen wird in den Lehr- und Handbüchern usw. die verschiedenste Zusammensetzung angegeben. So soll es neutrales zitronensaures Phenetidin  $C_6H_5O_7(NH_2C_6H_4OC_2H_5)_3$  sein, andererseits soll es entstehen aus 3 Mol. Phenetidin und 1 Mol. Zitronensäure unter Wasseraustritt und der Formel  $C_3H_4OH(\frac{CONH}{OC_2H_5} > C_6H_4)_3$  entsprechen. Nach Untersuchung des Verf. ist das Citrophen, entsprechend seiner Bildung aus gleichen Molekeln Phenetidin und Zitronensäure, Monophenetidincitrat  $(NH_2C_6H_4OC_2H_5)_3C_6H_5O_7$ . Es bildet weiße, geruchlose, stark nach Zitronensäure schmeckende Prismen, die sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind und bei  $186^\circ$  schmelzen. Apolysin soll nach einer Angabe Monophenetidincitrat, nach anderen Monophenetidin Zitronensäure sein. Es ergab sich, daß es die empirische Zusammensetzung  $C_{14}H_{17}O_7N + H_2O$  hat und ein Monophenetidid der Akonitsäure ist, der ungesättigten Säure, die aus Zitronensäure durch Wasserabspaltung entsteht, welche bei der Darstellungsmethode durch Erhitzen von *p*-Amidophenetol mit Zitronensäure stattfindet. Das Apolysin schmilzt bei  $72^\circ$  und verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 147.) s

## Wertbestimmung des Hydrastis-Fluidextraktes.

Von E. Beuttner.

Verf. prüfte die Untersuchungsmethode des D. A.-B. IV für dieses viel gebrauchte Mittel und fand, daß diese gleich anderen nachgeprüften Methoden nicht zuverlässig ist. Er gelangt zur Aufstellung folgenden Verfahrens für die Bestimmung des Hydrastingehaltes im Fluidextrakt von Hydrastis canadensis: 8 g Hydrastis-Fluidextrakt dampft man in einem Kolben von etwa 200 ccm Inhalt im Wasserbade auf 3 g ein, nimmt den Rückstand mit 20 g Wasser auf, fügt 70 g Äther, 10 g Petroläther und 5 g Ammoniakflüssigkeit zu und schüttelt die Mischung während 3 Min. kräftig durch. Nachdem sich die Schichten vollständig getrennt haben, gießt man 60 g der Äthermischung durch einen Bausch trockener, mittels Äthers gänzlich entfetteter Watte in einen Scheidetrichter, fügt 5 ccm verdünnte Salzsäure und 5 ccm Wasser zu und schüttelt damit die Äthermischung einige Minuten lang kräftig durch. Nach dem Klären läßt man die saure wässrige Flüssigkeit in einen Scheidetrichter fließen, schüttelt den Äther noch zweimal mit je 5 ccm Wasser, denen je 5 Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt sind, aus und vereinigt diese Auszüge mit dem ersten. Diesen Auszügen fügt man alsdann 60 g Äther und 5 g Ammoniakflüssigkeit zu und schüttelt die Mischung während 5 Min. häufig und kräftig um. Hierauf läßt man die wässrige Flüssigkeit abfließen und gießt von der klaren Ätherlösung 50 g durch einen Bausch trockener, mittels Äthers gänzlich entfetteter Watte in einen gewogenen Kolben und destilliert den Äther ab. Der Rückstand, welcher 5 g des verwendeten Fluidextraktes entspricht, wird bei  $100^\circ$  getrocknet und nach dem Abblasen der Ätherdämpfe und Erkalten gewogen. Das Gewicht desselben soll wenigstens 1 dg betragen, also einem Mindestgehalte von 2 Proz. Hydrastin entsprechen. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 242.) s

## Wertbestimmung der Ipecacuanhawurzel.

Von Ed. Weis.

Verf. empfiehlt folgendes, von ihm ausgearbeitetes Verfahren, welches gute Ergebnisse liefern soll: 6 g fein gepulverte Ipecacuanhawurzel werden mit 60 g Äther in einem Arzneiglase von 150 ccm übergossen und unter öfterem Umschütteln 24 Std. stehen gelassen. Dann wird der Äther durch ein Filter abgeseigt, der Rückstand auf dem Filter ins Glas zurückgebracht, mit 60 g Äther und nach dem Umschütteln mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit (10-proz.) versetzt. Das Gemisch wird dann unter wiederholtem Umschütteln 1 Std. stehen gelassen. Hierauf gibt man 10 ccm Wasser hinzu, schüttelt kräftig um, läßt 5 Minuten absitzen und gießt 40 g der klaren Ätherflüssigkeit in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen. Man verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne, läßt erkalten und wägt. Durch Multiplikation des erhaltenen Gewichtes mit 25 erhält man den Prozentgehalt an Alkaloiden, welcher nicht unter 2 Proz. betragen soll. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 653.) s

## Wertbestimmung der Chinarinde.

Von E. Beuttner.

Verf. hat verschiedene bekannte Methoden durchprobiert; er kann jedoch weder das Kellersche Verfahren, noch das des D. A.-B. IV für zuverlässig erklären und ist zur Aufstellung folgenden Verfahrens gelangt, das sehr zuverlässig sein soll: 7 g Chinarindenpulver (Sieb VI) übergießt man in einer Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt mit 55 g Chloroform, versetzt die Mischung mit 5 g Natronlauge (10-proz.) und schüttelt sie während 3 Std. häufig und kräftig um. Hierauf fügt man 85 g Äther und nach tüchtigem Umschütteln noch 3 g Tragantpulver und so viel Wasser zu (10—20 g), daß sich das Rindenpulver beim kräftigen Schütteln zusammenballt. Das Äther-Chloroformgemisch wird alsdann sogleich vollständig in ein Arzneiglas abgeseigt und darin mit 2 g Wasser und 1 Tropfen Natronlauge (10-proz.) durchgeschüttelt;

nachher werden 3 g Tragantpulver zugefügt. Nach kräftigem Umschütteln werden 100 g der vollkommen klaren Äther-Chloroformlösung durch einen Bausch trockener reiner Watte in einen Scheidetrichter filtriert; der Rest der Lösung wird bei Seite gestellt. In den Scheidetrichter bringt man 15 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und 5 ccm Wasser und schüttelt die Mischung während einiger Minuten tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Ätherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter und wäscht letzteres noch mit Wasser nach. Zu der gesamten sauren Flüssigkeit fügt man die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Weingeist zu und läßt unter Umschwenken so viel  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zufließen, bis die Mischung beim kräftigen Umschwenken die gelbliche Färbung mit einer bläulich violetten vertauscht. Die Menge der hierzu verbrauchten Lauge soll nicht mehr als 6,8 ccm betragen. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 265.) s

## Chemie und Pharmakologie des Haschisch.

Von Sigmund Fränkel.

Wood, Spivey und Easterfield hatten den wirksamen Bestandteil des Haschisch in einer Fraktion des im Vakuum destillierten alkoholischen Auszuges gefunden, das in Form krystallinischer Derivate aus dieser Fraktion isolierte Cannabinol war aber unwirksam. Verf. gelangte zu der wirksamen Substanz durch Verbesserung der Methode. Es ergab sich zunächst, daß aus der Droge alles Wirksame durch Petroläther ausgezogen wird. Der aus diesem Extrakte nach völligem Verreiben des Petroläthers hinterbleibende Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unter etwa 0,5 mm Druck unterworfen. Die wirksame Substanz ging zwischen  $210$  und  $240^\circ$  über. Es wurde daraus durch Behandlung mit Alkohol ein Paraffin abgeschieden und bei wiederholter Vakuumdestillation des Restes eine Fraktion vom konstanten Siedepunkte  $215^\circ$  (0,5 mm) erhalten. Dieser Substanz legt Verf., um angeblich keine Verwirrung in die Nomenklatur zu bringen, den alten Namen Cannabinol bei, während er die früher so bezeichnete Pseudocannabinol nennt. Sie ist ein schwach gelber Sirup, der sich beim Stehen an der Luft oberflächlich verfärbt, von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{30}O_2$ , leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Eisessig und Petroläther. Die Lösung in Eisessig färbt sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch grün für durchfallendes, rot für auffallendes Licht. Zusatz von etwas kaustischem Alkali bewirkt burgunderrote, beim Ansäuern wieder verschwindende Färbung. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine vorübergehende blaugrüne Färbung, Millons Reagens gibt beim Kochen intensive Rotfärbung, wonach das Produkt als monohydroxyliertes Phenol charakterisiert ist. Dies bestätigt die Darstellung einer Acetylverbindung und eines Äthyläthers. Das zweite O scheint einer Aldehydgruppe anzugehören (Silberspiegel, Reduktion von Mannitkupferlösung unter Bildung einer Säure). Durch Salpetersäure in Eisessig entsteht ein amorphes Trinitroderivat, das leicht zur entsprechenden Aminoverbindung reduziert wird. Brom wird leicht aufgenommen. Bei Hunden erzeugt das Cannabinol vom Magendarmkanal aus, oder in Rauchform eingeatmet, nicht aber durch subkutane Injektion, Rauschzustände. Meist trat dabei Polyurie, bei einem Tiere ungemein vermehrte Speichelsekretion ein. Große Dosen bewirken manchmal ein Erregungsstadium. Gewöhnung tritt rasch ein. Das Stoffwechselprodukt wird, an Glykuronsäure gebunden, im Harn ausgeschieden, konnte aber nicht isoliert werden. Im übrigen zeigen sich wesentliche individuelle Unterschiede. Das Leben der Versuchstiere wurde niemals gefährdet. Es wurde versucht, das Cannabinol aus einheimischer Cannabis sativa zu gewinnen. Diese gab an Petroläther sehr wenig Harz ab, das in Mengen von 1 g keine Wirkung zeigte. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 266.) sp

Das ätherische Öl der sibirischen Tanne (*Abies sibirica*).

Von J. Schindelmeiser.

Bisher wurde das ätherische Öl der *Abies sibirica* zumeist in kleinen Betrieben durch Destillieren der Nadeln und Zweige gewonnen. Das Handelsprodukt stellt eine dicke, etwas harzige Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruche dar. Es enthält nach Hirschsohn<sup>19)</sup> 36 Proz. *l*-Borneolacetat und *l*-Pinen und wahrscheinlich noch das Acetat des Terpeneols. Seiner Zusammensetzung und Lichtbrechung nach ist das Öl sehr ähnlich dem ätherischen Öle der Hamlocktanne (*Tsuga canadensis* Carriere) und dem der amerikanischen Fichte (*Picea nigra*). Das untersuchte Öl hatte eine Polarisation von  $[\alpha]_{D_{20}} = -43^\circ 35'$  und ein spez. Gew. 0,929. Der Siedepunkt lag (bei Zersetzung) zwischen  $160^\circ$  und  $270^\circ$ , wobei im Destillat Essigsäurereaktion erhalten wurde, was auf Zersetzung bei hoher Temperatur hindeutet. Daher wurde das Öl bis zum Siedepunkte von  $190^\circ$  bei gewöhnlichem Druck und der Rest im Vakuum von 20 mm bei einem Siedepunkte von  $90$ — $140^\circ$  destilliert. Fraktion bis  $190^\circ$ . Die Polarisation betrug  $[\alpha]_{D_{20}} = -53^\circ 18'$ , bei nochmaliger Destillation über metallischem Natrium betrug der Siede-

<sup>19)</sup> Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1892, 593.

punkt 160—165° und die Polarisation  $[\alpha]_{D_{20}} = -60^{\circ} 45'$ . Durch Abkühlung wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der sich als *l*-Camphen erwies. Zu gleichen Resultaten sind auch andere Forscher gelangt. Der flüssige Anteil erwies sich als *l*-Pinen, hatte eine Polarisation von  $[\alpha]_{D_{18}} = -56^{\circ} 10'$ , was auf eine nicht völlige Reinheit hindeutet. Die Chlorwasserstoffverbindung hatte einen Schmelzpunkt von 125° und die Nitrochloridverbindung einen Schmelzpunkt von 103°. Fraktion bei 20 mm und 90—140°. Das Destillat krystallisierte in der Kälte, die Krystalle hatten in alkoholischer Lösung eine Polarisation von  $[\alpha]_{D_{18}} = -43,63^{\circ}$  und einen Schmelzpunkt von 30°. Sie wurden durch Verseifung als Borneolacetat erkannt, und dieses betrug mehr als 50 Proz. des Öles. Der nicht krystallisierende Teil dieser Fraktion enthielt einen terpineolartigen Körper. Das ätherische Öl der *Abies sibirica* kann somit als eine Quelle für die Gewinnung von Camphor angesehen werden, was bei einer erhöhten rationellen Gewinnung nicht bedeutungslos ist. (Farmazett 1903. 11, 473.) *a*

#### Über das ätherische

### Tuberosenblütenöl und seine Entwicklung bei der Enfleurage.

Von Albert Hesse.

Für die Tuberose (wie für Jasmin) ist die Enfleurage die einzige Methode, welche eine rationelle Ausnutzung des kostbaren Blütenmaterials gestattet. Denn nur bei diesem, das Weiterleben der abgepflückten Blüten nicht zerstörenden Verfahren werden allein die großen, sich beim Weiterleben entwickelnden Riechstoffmengen gewonnen. Die geringen, in der Tuberosenblüte befindlichen Mengen ätherischen Öles (etwa 0,0066 Proz.) enthalten prozentual reichliche Mengen aromatischer Ester, darunter Anthranilsäuremethylester (1,13 Proz. = 0,75 g auf 1000 kg Blüten), Ester der Benzoesäure (etwa 12—15 Proz. = 8—10 g auf 1000 kg Blüten), Benzylalkohol frei und als Ester. Bei der Enfleurage entwickeln die Tuberosenblüten ungefähr die 12-fache Menge ätherischen Öles, welches außer den genannten Verbindungen noch Salicylsäuremethylester enthält. Die Abfallblüten enthalten ein analog zusammengesetztes Öl. — Verf. geht näher ein auf die interessante Analogie, die im Verhalten zwischen den abgepflückten Jasmin- und Tuberosenblüten besteht: Beim Weiterleben finden in den Blüten physiologische Prozesse statt, welche zu einer reichlichen Neubildung von Riechstoffen führen, die ein Vielfaches der *a priori* in den Blüten nachweisbaren Riechstoffmengen sind. Bei der Jasminblüte ist freier Anthranilsäuremethylester nicht nachweisbar, er entsteht aber mit Indol bei der Enfleurage in reichlichen Mengen. Bei der Tuberosenblüte ist dagegen in den geringen Mengen ätherischen Öles Anthranilsäuremethylester fertig gebildet deutlich nachweisbar. Bei der Enfleurage bildet sich aber noch eine relativ große Menge dieses Esters. Aus dem Gehalte des Tuberosenblütenöles (5 Proz.) und des Öles der Abfallblüten (2 Proz.) läßt sich berechnen, daß diese Produktion 42,3 g auf 1000 kg Blüten, d. h. das 56-fache des in der Blüte beim Abpflücken enthaltenen Anthranilsäuremethylesters beträgt. Bei der Enfleurage entsteht noch der vorher in der frischen Blüte nicht nachweisbare Salicylsäuremethylester. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1459.) *β*

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Neue Versuche mit Hefepressaft.

Von J. Meisenheimer.

Da viele Enzyme auch noch bei großer Verdünnung sehr energisch wirken, untersuchte Verf., ob auch die Zymase in stark verdünnten Lösungen noch Wirksamkeit auszuüben im stande ist. Aus den ausgeführten Untersuchungen geht hervor, daß die Zymase auch noch in starker Verdünnung Zucker vergärt, jedoch nur bei Gegenwart größerer Eiweißmengen in beträchtlichem Maße. Die Wirkung der Eiweißstoffe ist vielleicht auf 2 Ursachen zurückzuführen: erstens dürfte durch sie die Zymase vor einem allzu raschen Angriffe durch die proteolytischen Enzyme des Saftes geschützt werden, zweitens könnte die kolloidale Natur der Eiweißkörper dabei eine Rolle spielen. Ferner versuchte Verf., das wirksame Agens im Pressaft, die Zymase, mit Aceton niederzuschlagen; es zeigte sich hierbei, daß man bei Anwendung von viel Aceton (10 T.) Niederschläge erhält, die den Alkohol-Äther-Fällungen vollkommen gleichwertig sind und ebenso wie diese manchmal höhere Gärkraft besitzen als das entsprechende Quantum Pressaft. Letzteres erklärt Verf., so, daß die proteolytischen Enzyme des Saftes durch die angewendeten Fällungsmittel stärker geschädigt werden als durch Zymase. Auch durch Ausfrieren und sehr vorsichtiges Wiederauftauen kann man Pressaft in 2 Schichten trennen, eine obere farblose, zymasearme Schicht und eine untere, intensiv gefärbte Zone von höherer Gärkraft, als der ursprüngliche Saft aufwies. Diese Versuche lehren außerdem, daß man Pressaft über Nacht am besten in einer Kältemischung aufbewahrt; verwirft man nach dem Wiederauftauen die obere Hälfte, so hat man im unteren Teile sogar einen Pressaft von stärkerer Wirksamkeit, als am Tage zuvor der frische Saft zeigte. Verf. hat frischen Pressaft in ähnlicher Weise nach Gram zu färben versucht wie Trommsdorff; ein Tröpfchen wurde in einigen Sekunden auf einem Deckgläschen durch Luftblasen eingetrocknet und der Rückstand nach Gram gefärbt und mit Safranin nachgefärbt. Das

Präparat färbte sich lediglich rot, genau wie dies Trommsdorff für gefällten Pressaft festgestellt hat. Verf. hält die Schlußfolgerung Trommsdorffs nicht für berechtigt, sondern nimmt an, daß die nach Gram sich schwarzblau färbenden Bestandteile der Hefe ungelöst in der Zelle vorhanden sind und demnach nicht in den Pressaft übergehen können, sondern im rückständigen Presskuchen verbleiben. Diese Annahme konnte leicht als richtig erkannt werden: die zerrissenen Zellen des Presskuchens färben sich nach Gram ebenso schön und intensiv dunkelblau wie die ursprüngliche Hefe. Weitere Versuche haben ergeben, daß ebenso wie bei der alkoholischen Gärung durch lebende Zellen auch bei der zellfreien Gärung flüchtige Säuren nur in sehr untergeordnetem Maße, etwa 0,2—0,5 Proz. vom Zuckergewicht, entstehen. Wichtiger ist die Bildung von Milchsäure, welche bei der Gärung durch lebende Zellen überhaupt nicht auftritt. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 518.) *ω*

### Über Nucleoproteid der Leber.

Von J. Wohlgenuth.

Verf. hat die Methode des Auskochens von Hammarsten auf die Leber angewendet und ist damit, was die Ausbeute an Nucleoproteid anbetrifft, zu guten Resultaten gekommen. 1 kg frische Leber lieferte durchschnittlich eine Ausbeute von 3—4 g. Verf. stellte zunächst Untersuchungen über die Natur des im Nucleoproteid vorhandenen Zuckers an und fand, daß dieser als *l*-Xylose gekennzeichnet ist, als dasselbe Kohlenhydrat, das Neuberg im Pankreasproteid gefunden hat; es gewinnt nunmehr die Annahme an Sicherheit, daß die in sämtlichen Nucleoproteiden enthaltene Pentose *l*-Xylose ist. Es wird sich daher empfehlen, in Zukunft stets etwaigen Berechnungen über den Pentosegehalt tierischer Organe Werte für *l*-Xylose zu Grunde zu legen. Aus den quantitativen Untersuchungen geht hervor, daß Leber- und Pankreasproteose die Hauptmenge des im Tierkörper vorhandenen Pentosenmaterials ausmachen. Diese können jedoch infolge ihrer abweichenden Konstitution mit der Harnpentose nichts gemein haben. Diese Untersuchungen bilden wieder eine Stütze für die Hypothese, daß bei der Pentosurie der Zucker im Organismus synthetisch gebildet wird, eine Anschauung, für welche Neuberg und Verf. bereits durch Verfütterung von *r*-Arabinosen den experimentellen Beweis erbracht haben, und für die auch die klinischen Untersuchungen von Bial und Blumenthal sprechen. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 475.) *ω*

### Über das Serummukoid.

Von C. U. Zanetti.

Wie Verf. schon früher mitgeteilt hat, enthält das Blutserum eine der Mörner aus dem Ei erhaltenen und mit dem Namen Ovomukoid bezeichneten analoge Substanz, welche Verf. Serummukoid nennt. Beide Substanzen geben bei 20-stünd. Erwärmung mit Salzsäure auf 130—150° in einem Kolben am Rückflußkühler als Spaltungsprodukte der Hydrolyse beinahe  $\frac{1}{3}$  des gesamten Schwefels in Form von Schwefelsäure und Glykosamin. Unter den Spaltungsprodukten wurde auch eine flüssige Säure, wahrscheinlich Essig- oder Propionsäure, die noch nicht genau identifiziert wurde, gefunden. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 160.) *ζ*

### Über den die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteil des medizinischen Blutegels.

Von Friedrich Franz.

Es ist dem Verf. gelungen, eine relativ reine, gut haltbare, wirksame Trockensubstanz herzustellen, indem mit physiologischer Kochsalzlösung hergestellte Extrakte von Egelköpfen zunächst durch mehrtägige Einwirkung von Chloroformdämpfen vom Eiweiß, durch Dialyse von den Salzen befreit und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet werden. Die Substanz, Herudin genannt, bildet lackartige, braune, sehr spröde Lamellen. Ihrer chemischen Natur nach scheint sie eine den Peptonen nahestehende Albumose zu sein. Aus jedem Egelkopf (die Egel stammten aus einer Züchtereier) wurden annähernd gleichmäßig 8—9 mg gewonnen. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 342.) *sp*

### Versuche über den Einfluß des Pflanzeneiweißkörpers auf die Zuckerausscheidung bei Diabetes mellitus.

Von Schuman-Leclercq.

Mit Rücksicht auf die Reiztheorie des Diabetes hat Kolisch für die Ernährung der Kranken vegetabilisches Eiweiß empfohlen. Verf. hat die Berechtigung dieses Vorgehens experimentell geprüft, indem er einer Anzahl geeigneter Kranker während einer Karlsbader Kur in abwechselnden Perioden eine Stammkost mit Fleisch oder mit der entsprechenden Menge Roborat zuführte. Es wurden täglich im Harn Gesamtstickstoff, Aceton und Zucker, in einigen Fällen auch  $\beta$ -Oxybuttersäure bestimmt. Die ausführlich wiedergegebenen Versuchsergebnisse führen trotz einiger Abweichungen zu dem Schlusse, daß bei Verwendung von Pflanzeneiweiß an Stelle von tierischem unter sonst gleichen Umständen die Zuckerausscheidung beträchtlich sinkt. Das Resultat wäre vielleicht noch deutlicher gewesen, wenn ausschließlich Pflanzeneiweiß zur Verwendung gekommen wäre; aus Zweckmäßigkeitsgründen waren aber Eier in der Diät beibehalten worden. (Wiener med. Wochenschr. 1903. 53, 849, 903, 967, 1009.) *sp*

## Über die Leistungsfähigkeit der Eisentherapie.

Von E. Biernacki.

Es wird die spezifische Wirkung des Eisens, besonders in größeren Mengen, bei der wahren Chlorose nachgewiesen. Hier wird es auch ausnahmslos gut vertragen. Ganz anders steht es mit der sogenannten Anämie ohne Änderung des Blutwassergehaltes mit normaler oder sogar vergrößerter Zahl der Blutkörperchen. Hierbei ist Eisen ohne Nutzen und häufig unzutraglich. (Wien. med. Wochenschr. 1903. 53, 857, 907, 969.) *sp*

## Veronal, ein neues Schlafmittel.

Von A. Lilienfeld.

Verf. bezeichnet das Veronal als fast unfehlbares Mittel. Herz- und Atmungsstätigkeit bleiben völlig unbeeinflusst. Auch bei längerer Darreichung traten keine störenden Erscheinungen, auch keine abnormen Befunde im Harn und andererseits keine Gewöhnung ein. Nur bei Dosen von 1 g und mehr zeigten sich noch am nächsten Tage Müdigkeit und Schlafbedürfnis, meist aber braucht man nur 0,5 g anzuwenden. In einem Falle wurde wiederholt Auftreten eines dem Antipyrinexanthem ähnlichen Hautausschlages beobachtet, der aber jedesmal rasch wieder verschwand. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 474.) *sp*

## Zur Frage des Antimorphinserums.

Von J. Morgenroth.

Hirschclaff glaubte, die Bildung von Antikörpern im Blute von an Morphin gewöhnten Tieren dadurch nachgewiesen zu haben, daß Mäuse nach Injektion von Serum solcher Tiere zuweilen eine größere als die sonst tödliche Dosis Morphin, die er zu 0,01 g des Chlorhydrates angibt, vertrugen. Verf. hat diese Angaben nachgeprüft und zunächst festgestellt, daß die Resistenz der Mäuse gegen Morphin individuelle Verschiedenheiten aufweist, und daß die sicher tödliche Dosis höher, nämlich erst bei mindestens 0,013—0,014 liegt. Ferner ergab sich eine Steigerung der Resistenz schon durch vorherige Injektion von normalem Kaninchen-serum. Über den so erzielbaren Wert der sicher tödlichen Dosis steigt dieselbe auch durch Anwendung von Serum verschiedener Tiere, die zuvor in recht erheblichem Grade an Morphin gewöhnt waren, nur ganz ausnahmsweise und unbedeutend an. Es ist also die Existenz spezifischer Schutzkörper in solchem Serum nicht erwiesen. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 471.) *sp*

Über Leuchtgasvergiftung. Von E. Vahlen. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 245.)

Einige Beobachtungen über Blutgerinnung und Leukocyten. Von Rüchel und Spitta. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 285.)

Über die Einwirkung des Peptonblutes auf Hämolyse und Bakterizidie. Bemerkungen über die Gerinnung des Blutes. Von Albion Walter Hewlett. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 307.)

Notiz über die Giftwirkung von Nickelkohlenoxyd. Von A. Mittasch. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 49, 367.)

Mitteilung über die Überlegenheit des Pyramidons bei sensiblen Kranken gegenüber Antipyrin. Von Klein. (Les nouv. remèdes 1903. 19, 221.)

Über die Schnelligkeit der Absorption von Giften im Organismus. Von Paul Masoin. (Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thérap. 1903. 11, 465.)

## 9. Hygiene. Bakteriologie.

### Die desinfektorische Kraft erwärmter Sodalösungen.

#### Ein Beitrag zur praktischen Wohnungsdesinfektion.

Von Simon.

Die Abtötungskraft der warmen Sodalösung ergab sich als eine recht beträchtliche. Die Beziehungen der Konzentration und Temperatur zur Abtötungszeit gegenüber einigen Krankheitserregern ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung der erforderlichen Minuten:

Bakterienart	5-proz. Sodalösung bei 25°	52°	2-proz. Sodalösung bei 62°
Diphtheriebazillen . . .	60 . . .	1 . . .	1 . . .
Streptokokken . . .	30 . . .	5 . . .	1 . . .
Meningokokken . . .	— . . .	60 . . .	5 . . .
Staphylokokken . . .	— . . .	— . . .	15 . . .
Tuberkelbazillen . . .	— . . .	— . . .	5 . . .

Die warme Sodalösung empfiehlt sich danach als wirksames und billiges Desinfiziers für alle Gegenstände, welche wässrigen Lösungen zugänglich sind und durch die Soda in der betreffenden Konzentration nicht geschädigt werden. (Ztschr. Hygiene 1903. 43, 348.) *sp*

### Bacterium coli als Indikator für Fäkalverunreinigung von Wässern.

Von J. Petruschky und H. Pusch.

Die jahrelangen Untersuchungen der Verf. haben ergeben, daß der Colibazillus durchaus nicht ubiquitär ist, und daß jedenfalls zu seinem Nachweise um so größere Wassermengen erforderlich sind, je weniger verunreinigt das Wasser ist. Eine Vermehrung des Coligehaltes bei längerem Stehen wenig verunreinigter Wässer im Eisschranke findet

nicht statt, es können daher im Winter auch transportierte Brunnenwässer einwandfrei in dieser Richtung untersucht werden. Es werden steril abgemessene Wasserquanta, stark verunreinigte nach eventuell weitgehender Verdünnung mit ungefähr der gleichen Menge Bouillon in den Brutschrank gestellt. Die unterste Wassermenge (in ccm), bei welcher nach 24 Std. diffuse Trübung zu erkennen ist, gibt den Termophilen-Titer. Es werden nun von den getrübbten Nährlösungen Ausstriche auf Agarplatten gemacht, und die unterste Wassermenge, aus welcher auf diesem Wege der Colibazillus einwandfrei nachgewiesen wird, bezeichnet man als Coli-Titer. Diese Werte werden als besonders charakteristisch für die Verschmutzung von Wasser mit Fäkalien bzw. für den Grad derselben betrachtet. Die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung läßt die Methode besonders für die laufende Kontrolle von Flußläufen und Wasserversorgungsanlagen geeignet erscheinen. (Ztschr. Hygiene 1903. 43, 304.) *sp*

## Über das Vorkommen von Bakterien im Kuheuter.

Von Ed. v. Freudenreich.

Da die Ansichten über ein solches Vorkommen noch auseinandergehen, hat Verf. nach dem Vorgange Wards die Euter frisch geschlachteter Kühe unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln auf Bakterien untersucht und solche in allen Fällen nachweisen können. Gegen die Annahme, daß diese Resultate, und ebenso die positiven Ergebnisse früherer Untersucher, auf Luftinfektion beruhen, spricht 1. die erhebliche Schwankung der Bakterienmenge und deren erhebliches Anwachsen, wenn die Untersuchung erst einige Zeit nach der Schlachtung erfolgte, 2. die stets relativ erhebliche Menge gegenüber anderen der Infektion mit der gleichen Luft ausgesetzten Objekten, 3. die Einförmigkeit der Flora, welche fast nur aus Mikrokokken neben einem die Gelatine nicht verflüssigenden Bakterium bestand, 4. das häufige Ausbleiben der Vegetation, wenn die eingepfropften Stücke in fester Gelatine bei 20° gehalten wurden, und Auftreten jener nach Übertragung in den Brütöfen. Was die Provenienz der Keime im Euter anbelangt, so kann sowohl Einwanderung durch die Milchgänge angenommen werden, deren Möglichkeit experimentell durch positive Resultate mit *Prodigiousus* erwiesen wurde, als auch hämatogene Infektion, da die gleichen Arten auch in geringer Menge in Milz und Niere, wie auch im Pansen aufgefunden wurden. Die erwähnten experimentellen Infektionen zeigten übrigens, daß die meisten Keime im Euter sehr schnell zu Grunde gehen. (Zentrabl. Bakteriologie. 1903. [II] 10, 401.) *sp*

## Die Artunterscheidung der für den Menschen pathogenen Streptokokken durch Blutagar.

Von H. Schottmüller.

Verf. hat in mit Menschenblut vermischem Agar ein ausgezeichnetes Medium gefunden, um die einzelnen bereits bekannten Streptokokken voneinander und von anderen bisher nicht als besondere Arten erkannten zu unterscheiden. Erforderlich ist es, das Blut in größerer Menge anzuwenden und mit dem Nährboden innig zu vermischen. Zweckmäßig werden 5 ccm gewöhnlicher Nähragar, verflüssigt und wieder auf 45° abgekühlt, mit 2 ccm Blut von annähernd normalem Hämoglobingehalt vermischt. Auf Grund seiner Untersuchungen charakterisiert Verf. die folgenden Arten: *Streptococcus longus pathog. seu erysipelatos* bildet graue, unregelmäßig rundliche Kolonien mit kreisrundem hellen Hof von 2—3 mm Durchmesser, wenn die Keime nicht zu dicht gesät sind. Bei Züchtung in Blutbouillon wird deren hellrote Farbe allmählich burgunderrot. Zwischen den Kulturen von Scharlach, Erysipel und Phlegmonen besteht kein Unterschied. *Streptococcus mitior seu viridans*. Nach 24 Std. (bei 37°) zeigen sich sehr feine graue oder schwarzgrüne Auflagerungen, nur bei reichlichem Auftragen des Ausgangsmaterials findet etwas üppigeres Wachstum statt. Im Inneren des Nährbodens erscheinen erst nach 3—4 Tagen feine grüne Punkte. Makroskopisch ist Hämolyse bei Verwendung der angegebenen Blutagarmischung nicht wahrnehmbar. Diese neue, auf diesem Wege gewonnene Streptokokkenart zeigt im Verhalten zu anderen Nährböden keinen Unterschied von der gewöhnlichen, aber durchweg sehr geringe Virulenz. *Streptococcus mucosus*, ebenfalls eine neue Art, wurde bisher im ganzen 7 mal bei verschiedenen Erkrankungen, meist in Reinkultur, gefunden. Von den bekannten ist sie durch Bildung einer ausgesprochenen Kapsel und durch die eigentümlich schleimige Beschaffenheit der Agarkultur zu unterscheiden. Sie besitzt nicht die starke hämolytische Kraft des *longus*, teilt mit *mitior* die Bildung grünen Farbstoffs auf Blutagar. Von den eigentlichen Kapselbazillen unterscheidet sie das Verhalten gegen Färbmittel. Für den Menschen ist sie sehr pathogen. — Auch *Fraenckels Pneumococcus* bildet auf Blutagar intensiv dunkelgrünen Farbstoff, der *Meningococcus Weichselbaum* einen grauen, schwach violetten Rasen. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 849, 909.) *sp*

Das neue Leitungswasser der Stadt Berlin in chemischer und bakteriologischer Beziehung. Von R. Haack. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 154.)

Über eine neue Streptothrix (*Str. polychromogenes*). Von H. Vallée. (Ann. de l'Institut. Pasteur 1903. 17, 288.)

Färbbarkeit der Kochschen Bazillen im Sputum, das in verschiedenen Substanzen sich befand. Von J. Sabrazès. (*Ann. de l'Institut. Pasteur* 1903. 17, 303.)

Der Chrysanthemum-Rost. II. Von Ernst Jacky. (*Zentralbl. Bakteriologie* 1903. [II] 10, 369.)

Weitere Untersuchungen über Streptokokken. Von H. Aronson. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 439.)

Die Bierhefe bei experimentell erzeugter Streptokokken- und Staphylokokkeninfektion. Von R. Turro, J. Tarruella und A. Presta. (*Zentralbl. Bakteriologie* 1903. [I] 34, 22.)

Beitrag zur Pathogenität des *Bacillus proteus vulgaris* (Hauser). Von Emil Haim. (*Wiener klin. Wochenschr.* 1903. 16, 585.)

Über den Einfluß warmer Sodalösungen auf Typhusbazillen, *Bact. coli* und den Ruhrbazillus Kruse. Von Kurpjuweit. (*Ztschr. Hyg.* 1903. 43, 369.)

## 10. Mikrochemie. Mikroskopie.

### Neue Ätzflüssigkeit für Mikrometallurgie.

Von Wm. Ramsay.

Verf. taucht die zu ätzende Probe in mehr oder weniger verdünntes Ammoniak und gibt danach allmählich Wasserstoffsuperoxydlösung mittels einer Pipette hinzu. Es entwickelt sich sogleich Sauerstoff, und die Ätzung findet rasch statt. Die Krystallflächen und -kanten der Bestandteile treten klar hervor und unterscheiden sich oft sehr schon durch verschiedene Färbungen. Für viele Zwecke findet Verf. dieses neue Reagens besser als Ammoniak, Salpetersäure, Eisenchlorid usw. (*Chem. News* 1903. 87, 291.)

### Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung der Phenole.

Von H. Behrens.

Zur Trennung der ein- und mehrwertigen Phenole löst man die zu prüfende Mischung in dem 3-fachen Volumen Benzol, fügt die doppelte Menge Wasser hinzu und schüttelt, bis sich eine milchige Flüssigkeit gebildet hat. Sobald Klärung des Gemisches eingetreten ist, wird die wässrige Schicht, welche die mehrwertigen Phenole enthält, zur Entfernung kleiner Mengen einwertiger Phenole und von Benzol erwärmt und mit Bleiacetat im Überschuß versetzt, wodurch Brenzkatechin und Pyrogallol als Bleisalze abgeschieden werden. Den Niederschlag zersetzt man nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure, setzt hierauf Calciumcarbonat im Überschuß hinzu, trocknet und behandelt zunächst mit Benzol, um das Brenzkatechin in Lösung zu bringen, während Pyrogallol dem Rückstande mittels Alkohols entzogen wird. Pyrogallol gibt bei langsamer Fällung mit Bleiacetat Stäbchen und Sternchen, während sich Brenzkatechin durch verdünnte Kalkmilch als farblose Spieße neben quadratischen Blättchen abscheidet. Das Filtrat von dem Bleiacetatniederschlag behandelt man mit Schwefelwasserstoff, filtriert und dampft ein. Benzol entzieht dem Rückstande Resorcin; Hydrochinon und Phloroglucin können mittels Alkohols in Lösung gebracht werden. Der alkoholische Auszug wird eingedampft, der hinterbleibende Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Kryställchen von Benzochinon versetzt. Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Hydrochinon bedecken sich die Kryställchen von Benzochinon mit einem schwarzen Überzuge, eventuell scheiden sich Krystalle von Chinhydrin ab. In zweifelhaften Fällen läßt sich Hydrochinon in Form von Chinon durch Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure identifizieren bzw. als Purpurogallin, welches aus Chinon auf Zusatz von Pyrogallol entsteht. Aus dem Verdunstungsrückstande des Benzolansatzes werden durch Brom mit Salzsäure Tribromresorcin und Tribromresorcin abgeschieden. Aus dem von Chinhydrin abfiltrierten wässrigen Lösung schlägt Brom Tribromphloroglucin als stäbchen- und sternförmige Kryställchen nieder. Um die einwertigen Phenole und Phenoläther zu trennen, wird die ursprüngliche Benzollösung durch gelindes Erwärmen und Einblasen von Luft von dem Benzol befreit und der hinterbleibende Rückstand nach Zusatz des 10-fachen Volumens Wasser der fraktionierten Destillation unterworfen. In den ersten Tropfen des Destillates ist der größte Teil des Anisols enthalten, in den folgenden Phenol und Phenol. Zur Entfernung der Phenoläther schüttelt man das Destillat kurze Zeit gelinde mit Benzol und behandelt die Benzollösung mit verdünnter Salpetersäure. Anisol wird hierbei violett, Phenol erst blaugrün, später rein blau gefärbt. Mit dem Phenol destillieren auch die drei Kresole, sowie Guajakol, welche durch Schütteln mit einigen Tropfen Benzol abgeschieden werden können. Zur Identifizierung des Guajakols versetzt man das Destillat mit so viel Alkohol, bis es klar geworden ist, setzt etwas gebrannten Kalk hinzu und erwärmt gelinde. Der entstandene Niederschlag wird einmal mit Wasser gewaschen, mit Filtrierpapier abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destilliert. Bei Gegenwart von Guajakol gibt das Destillat mit Brom ein rotes Bromierungsprodukt, außerdem liefert das erstere ein in rautenförmigen Blättchen krystallisierendes Kalksalz. Phenol charakterisiert sich durch sein Bromderivat, welches durch Salpetersäure in die durch ihr schwer lösliches Kaliumsalz leicht erkennbare Pikrinsäure übergeführt wird.

Zur Erkennung der Kresole löst man diese in dem 1½-fachen Volumen Essigsäure, setzt konz. Salpetersäure in kleinen Portionen hinzu, erwärmt schwach und dampft das Reaktionsprodukt ein. Nimmt man jetzt den Rückstand mit Wasser und Kalilauge auf und dampft vorsichtig ein, so scheidet sich zunächst das Dinitro-*o*-kresolat in orangegelben Spießen und hierauf das Dinitro-*p*-kresolat als dunkelrote Körner ab, während man das Trinitro-*m*-kresolat aus der Mutterlauge durch Zusatz einer Säure als weißes, in Nadelchen krystallisierendes Pulver erhalten kann. Nach den Kresolen destillieren die Xylenole, Pseudocumenole, Thymol, sowie Eugenol. Das letztere läßt sich analog dem Guajakol als Calciumsalz identifizieren, während Thymol als Thymolchinon nachgewiesen wird. Beobachtet man Krystallblätter im Destillat, so deuten diese auf Xylenole bzw. Pseudocumenol. Man behandelt das Destillat mit Natronlauge, engt ein, gibt Ammoniumcarbonat hinzu und fügt am Rande des milchigen Tropfens Kryställchen des vermuteten Körpers hinzu. *o*-Xylenol liefert hierbei dicke, monokline Prismen, *p*-Xylenol und Pseudocumenol Nadeln und Stäbchen. Pseudocumenol gibt mit  $\alpha$ -Naphthochinon ein Chinhydrin. Die letzte Fraktion des Destillates, sowie der Destillationsrückstand enthalten die Naphthole, welche entweder direkt an ihrer Krystallform zu erkennen sind oder mit Pikrinsäure abgeschieden werden. Bei Behandlung dieser Pikrinsäureverbindungen mit Natriumcarbonat bleiben die Naphthole zurück, welche man mit Benzol aufnimmt. Aus dem Verdunstungsrückstande der Benzollösung nimmt Tetrachlorkohlenstoff vorwiegend  $\alpha$ -Naphthol auf, das mit  $\alpha$ -Naphthochinon ein charakteristisches Chinhydrin bildet. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 141.)

## 11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Telluride von Kalgoorlie.

Von E. H. Liveing.

In den Erzen der Iron Duke-Grube zu Kalgoorlie, Westaustralien, fanden sich folgende Tellurmineralien, deren Zusammensetzung zwischen den nachstehend angeführten Grenzen schwankte: Calaverit 40,6 bis 42 Proz. Gold, 0,8—2,2 Proz. Silber, 57,2 Proz. Tellur. Ein anderes Mineral bezeichnet Verf. als *Speculit*, es bildet den Hauptteil der reichen Erze der 100 m-Sohle der Lake View Consols-Grube, es ist fast weiß, dem Wismut ähnlich und unterscheidet sich vom Sylvanit nur durch seine Zusammensetzung und sein spez. Gewicht. Es enthält 36,1 bis 36,6 Proz. Gold, 3,50—4,45 Proz. Silber (der Rest ist Tellur). Das spez. Gewicht ist 8,64. Sylvanit, silberweiß, 25,5—26,1 Proz. Gold, 11,2—11,4 Proz. Silber; spez. Gew. 8,05. Petzit, dunkelstahlgrau, 25,15—25,30 Proz. Gold, 40,95—41,20 Proz. Silber und manchmal bis 1,5 Proz. Kupfer. Coloradoit, dunkel, halbmattglänzender Glanz, enthält nur Spuren von Gold und Silber und besteht aus 50 Proz. Quecksilber und 50 Proz. Tellur; spez. Gew. 9,2. Kalgoorlit (fragliche Spezies), 21—23,9 Proz. Gold, 29,3—31,9 Proz. Silber, 4,7—10,8 Proz. Quecksilber. Letzteres Mineral ist vielleicht nur ein Gemisch von Petzit und Coloradoit. (*Eng. and Mining Journ.* 1903. 75, 814.)

### Über die Quecksilbererzlagstätte in Spizza.

Von v. Bukowsky.

Die Quecksilbervorkommen in Spizza (Dalmatien) bestehen aus Gängen, welche in den Werfener Schichten, namentlich im Dolomit aufsetzen, nach verschiedenen Richtungen streichen und im wesentlichen aus zinnoberführendem Baryt bestehen. In den Gängen finden sich auch bituminöse Substanzen. Die reichen Erzsarten enthalten 3,5—16,09 Proz. Quecksilber, die ärmeren 0,18—1,30 Proz. (*Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw.* 1903. 51, 266.)

### Materialien zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung einiger Bitterseen der Steppe des Jenisseischen Gouvernements.

Von F. W. Ludwig.

Die Arbeit ist vom geologischen und chemischen Gesichtspunkte aus beachtenswert und eine Bereicherung der Kenntnis der weiten Gebiete Sibiriens. Sie stellt eine 3-jährige Forschung am Orte dar, weist ein großes Material von Analysen auf und ist mit einer Karte versehen (nach der geologischen Karte von K. Grewing). Das sehr große Material seiner Dissertation faßt Verf. in einem Resumé zusammen: Alle Salzseen des untersuchten Gebietes zerfallen in Süßwasser- und starke Salzseen. Letztere gehören zur Gruppe der Bitter- oder bitteren Salzseen. Ihr Salzgehalt ist sehr verschieden. Die großen Seen enthalten 1—3 Proz. mineralische Substanz, die kleinen 5—30 Proz. und mehr, und die fast eingetrockneten bestehen aus Mutterlauge. Der Salzgehalt in ein und demselben See ist gleichfalls schwankend und hängt von dem Zuflusse von Süßwasser und den atmosphärischen Niederschlägen ab. In andauernder Sommerhitze wird in den kleineren Seen eine Abscheidung von Kochsalz beobachtet, im Winter dagegen scheidet sich durch die starke Abkühlung bei Seen von mittlerer Konzentration 5—20 Proz. Salzgehalt, Glaubersalz ab, welches zum Teil durch Wellenschlag ans Ufer getrieben wird, sich aber größtenteils am Boden absetzt. Dieser Absatz wird Basun genannt und löst sich im Sommer wieder teilweise auf. Aus

diesem Grunde ändert sich das Salzgemisch des Wassers, im Winter wiegen Chloride, im Sommer dagegen Sulfate vor. Der Basun stellt fast chemisch reines schwefelsaures Natrium dar, nur in Seen mit einem großen Gehalte an Magnesiumsalzen sind auch diese in ihm vorhanden. Zwischen den einzelnen Schichten des Basun finden sich Ablagerungen von schwarzem, stinkendem Mineralschlamm, welcher aus Ton, sehr feinem Sand, Schwefeleisen, Gips, kohlen-saurem Kalk, Magnesia und phosphor-saurem Kalk besteht. Das Wasser einiger Seen wird als medizinisches Wasser getrunken, und im Schlamme wird gebadet. Die für die Industrie in Betracht kommenden Seen zerfallen in solche, aus denen man Kochsalz, Glaubersalz und andere Salze, und in solche, aus denen nur Glaubersalz zu gewinnen ist. Die Seen der ersten Gruppe haben einen Salzgehalt von 5—20 Proz. und mehr und scheiden im Winter den Basun aus, d. h. Glaubersalz. Die Mutterlauge kann zur Gewinnung von Kochsalz dienen und nach dieser zur Gewinnung von Brom. Aus den eingetrockneten Seen kann man fast reines Glaubersalz gewinnen, welches den Boden derselben bis zu  $\frac{1}{3}$  Arschin hoch bedeckt, durch-zogen von Ton- und Schlammschichten. Aussichten zur Verwertung dieser ungeheuren Glaubersalzlager sind einstweilen allerdings nicht vor-handen, da der Konsum am Orte gering ist und sowohl eine Soda-Industrie, wie auch ein Export aussichtslos sind. Auch durch artesische Brunnen wird in dieser Gegend eine Salzlösung gefördert, die zur Ge-winnung von Kochsalz geeignet ist (es bestehen zwei solche Fabriken). Dies weist darauf hin, daß in dem Gebiete die Reste eines eingetrockneten Meeres vorhanden sind, was durch den reichlich anzutreffenden Kalkstein erhärtet wird. Über die Bildung der Seen gibt Verf. zwei Möglichkeiten an, entweder sind sie entstanden durch Hervortreten von Salzwasser-quellen, oder die Seen haben sich mit der Zeit angereichert, weil die-selben keinen Abfluß haben und die verdampfenden Wassermassen größer sind als der ersetzende Zufluß. (Dissert. Dorpat 1903.) u

**Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle.**

Von Ed. Donath und Hugo Ditz.

Die Verf. studieren jene Eigenschaften der Braunkohle näher, durch welche sie sich in chemischer Hinsicht von der Steinkohle besonders unterscheidet. Einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt liefert meist die prozentische Zusammensetzung, indem der Kohlenstoffgehalt meist niedriger, der Sauerstoffgehalt aber höher ist als bei Steinkohle. Bei der Destillation reagieren die Destillationsprodukte der Steinkohle stets basisch, die der Braunkohle sauer. Braunkohle ist sehr hygroskopisch und nimmt, nachdem sie bei 100° getrocknet wurde, in kurzer Zeit 10 Proz. und mehr Wasser auf, während für Steinkohlen 5—7 Proz. schon viel sind. Charakteristisch ist für Braunkohle die Braunfärbung von Natronlauge beim Erwärmen. Diese alkalilöslichen Substanzen wurden weiter un-tersucht, sie bestehen aus zwei voneinander verschiedenen Bestandteilen. Der eine, in Alkohol unlöslich, ist eine Verbindung mit dem Charakter einer Säure, welche mit Kalilauge unter Bildung des betreffenden Salzes in Lösung geht und mit Säuren wieder abgeschieden wird. Der zweite Bestandteil scheint in Form einer ester- oder lactonartigen Verbindung enthalten zu sein, welche durch Kalilauge gespalten wird. Die dabei in die alkalische Lösung gehende, nunmehr als Säure auftretende Ver-bindung wird bei Zusatz von Säuren wieder abgeschieden und ist jetzt in starkem Alkohol löslich. Während die Einwirkung konz. Salpeter-säure auf Braun- und Steinkohle schon von Guignet untersucht worden ist, studieren die Verf. den Einfluß verdünnter (1 + 9) Salpetersäure. Sowohl Pechkohle, wie lignitische Kohle geben beim Kochen eine intensiv rot gefärbte Lösung, letztere wird viel rascher und energischer an-gegriffen, der Rückstand war hellrot. Verschiedene Steinkohlensorten wurden dagegen gar nicht verändert, die abfiltrierte Lösung war farblos oder kaum merklich gelblich. Die Verf. untersuchten ferner noch einige Braunkohlen, welche durch höhere Temperaturen (Grubenbrand) ver-ändert waren. Hierbei zeigte sich, daß mit diesen Braunkohlen auch die charakteristischen Reaktionen nicht mehr erhalten werden konnten, indem sie sich ähnlich verhalten wie Steinkohle. (Österr. Ztschr. Berg-u. Hüttenw. 1903. 71, 310.) u

Der Burro Mountain Türkis-Distrikt. Von Geo D. Reid. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 786.)

**12. Technologie.**

**Löthainer Steingutton.**

Von E. Cramer.

In dem neu aufgeschlossenen „König Georg-Schacht“ wird ein gut plastischer fetter Ton von grauer Farbe gefördert, der beim Schlämmen auf dem 900-Maschensieb auf 1 qcm nur 0,1 Proz. Rückstand hinterläßt und völlig frei von kohlen-saurem Kalk ist. Beim Trocknen und Brennen zeigt der Ton keine Schwierigkeiten; bei Segerkegel 10 brennt er sich, ohne zu sintern, mit weißer Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei Seger-kegel 32. Die Analyse gab folgende Zahlen:

63,88	Proz.	SiO <sub>2</sub>
25,15	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,10	"	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,82	"	CaO
—	"	MgO
0,43	"	KNaO
9,91	"	H <sub>2</sub> O
100,29 Proz.		

Rationelle Analyse.

Tonsubstanz	67,28	Proz.
Quarz	31,33	"
Feldspat	1,39	"
100 Proz.		

Dieses Material ist den älteren Steingut-tonen derselben Fundstätte völlig ebenbürtig. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 563.) r

**Egyptianisierter Ton.**

Von F. A. Fitzgerald.

Bei Versuchen, aus amerikanischen Tonen brauchbare Graphittiegel herzustellen, fand Acheson, daß es jenen an Plastizität und Festigkeit fehlte. Er fand nun, daß ein Zusatz von verdünnter Tanninlösung die Plastizität wesentlich erhöhte, die Festigkeit ging herauf, die Masse wurde dichter und riß weniger leicht im Feuer. Die alten Egyptianer nahmen Stroh zu ihren Ziegeln, um größere Festigkeit zu erzielen. Acheson meint nun, daß es hauptsächlich das Strohextrakt sei, das ebenso wie andere Pflanzenextrakte wie seine Gerbsäurelösung wirke. Er nennt deshalb den in dieser Weise behandelten Ton „egyptianisiert“. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 707.) u

**Frostwirkung auf Ziegel- und Kalksandsteine.**

Durch eine Reihe von Gefrier-versuchen mit Backziegeln und Kalk-sandsteinen wurde ermittelt, daß die Abnahme der Druckfestigkeit infolge Einwirkung von Frost bei beiden Materialien die annähernd gleiche ist. Bei zehn Versuchen an vier Ziegelsorten war die Abnahme der Festigkeit im Mittel 8—31 Proz., bei Kalksandsteinen 2—28 Proz. Wenn auch die Abnahme der Festigkeit als Regel gilt, so ist andererseits auch bei einigen Versuchen eine Zunahme der Druckfestigkeit konstatiert; die Ursache dieser Erscheinung bedarf noch der Erklärung. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 560.) r

**Ausdehnungsfähigkeit des Glases.**

Von Grenet und Chatenet.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß die Aus-dehnungsfähigkeit des Glases mit der Erhöhung des Kieselsäuregehaltes abnimmt. Bei Anwendung von Borsäure in kleinen Mengen wird der Ausdehnungskoeffizient mit der Steigerung des Borsäuregehaltes geringer, um dann bei weiterer Zunahme des Borsäuregehaltes des Glases wieder größer zu werden und sich dem im Verhältnis zu normalem Natron-silicatglas hohen Ausdehnungskoeffizienten der reinen Borsäure zu nähern. Ähnlich verhalten sich auch die Bleigläser. (Sprechsaal 1903. 36, 472.) r

**Ziele der Leuchttechnik.**

Von Otto Lummer.

Nach einer historischen Einleitung erläutert Verf. an der Hand von Abbildungen das Fettfleck-Photometer von Bunsen, sowie dasjenige von Lummer und Brodhun, dessen Prismenpaar gleichsam einen „idealen Fettfleck“ verwirklicht, wodurch sich die Empfindlichkeit der Einstellung verdreifacht, bzw. (beim Kontrastphotometer) versechsfacht. Die photometrisch-ökonomische Reihenfolge der gebräuchlichen Licht-quellen gestaltet sich auf Grundlage der für Berlin geltenden Material-preise, wie folgt:

Lichtart.	Materialpreis. M	Für 1 H.-K. und Stunde Verbrauch.	Preis. Pr
1. Gasglühlicht . . . . .	1000 l = 0,13	1,7 l	0,022
2. Bremerlicht . . . . .	1000 W-Std. = 0,50	0,4—0,6 W-Std.	0,02—0,03
3. Petroleumglühlicht . . . . .	1000 g = 0,23	1,3 g	0,03
4. Bogenlampe, ohne Glocke	1000 W-Std. = 0,50	1,0 W-Std.	0,05
5. Acetylenglühlicht . . . . .	1000 l = 1,50	0,4 l	0,06
6. Petroleum . . . . .	1000 g = 0,23	3,0 g	0,07
7. Bogenlicht mit Glocke . . . . .	1000 W-Std. = 0,50	1,4 W-Std.	0,07
8. Spiritusglühlicht . . . . .	1000 g = 0,35	2,5 g	0,09
9. Nernstlampe . . . . .	1000 W-Std. = 0,50	2,0 W-Std.	0,10
10. Gaslicht (Rundbrenner) . . . . .	1000 l = 0,13	10,0 l	0,13
11. El. Glühlampe, gew. . . . .	1000 W-Std. = 0,50	2,8—4,0 W-Std.	0,14—0,20
12. Acetylenlicht . . . . .	1000 l = 1,50	1,0 l	0,15
13. Gaslicht (Schnittbrenner)	1000 l = 0,13	17,0 l	0,21

Eine Verschiebung dieser Reihenfolge zu Gunsten der elektrischen Be-leuchtung findet statt bei eigener Dampfanlage, da sich dann der Preis des Stromes für 1 Kilowattstunde auf 25, ja sogar auf 10 Pf ermäßigt. Weiterhin behandelt Verf. das Wesen der verschiedenen Lichtarten und in breiterer Ausführung die physikalische Grundlage der Leucht-technik. Er kommt zu dem Schlusse, daß auf dem Gebiete der Beleuchtungskunst wenigstens theoretisch noch viel zu leisten möglich ist durch Ermittlung von Körpern von idealen Strahlungseigenschaften, welche durch hohe Temperaturen ausgelöst werden, die jedoch diejenige der Sonne nicht übertreffen dürften. Unser Auge hat sich dem Energie-maximum der Sonne im Spektrum dergestalt angepaßt, daß es für die höheren Temperaturen entsprechenden Strahlen nicht mehr empfindlich ist, bis bei 7400° (Ultraviolett) jeder Gesichtseindruck verschwindet. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 281, 307, 325, 345, 365, 385, 405.) r

**Wassergas-Autokarburierung in Leuchtgasanstalten.**

Von H. Dicke.

Nachdem durch V. B. Lewes nachgewiesen war, daß beim Hindurchleiten von Wassergas durch mit Kohle beschickte Retorten ein wertvolleres Gas erhalten wird als beim bloßen Vermischen von Wassergas mit Kohlendgas, sind die Versuche in Deutschland erstmalig durch Borchard in Remscheid aufgenommen worden. Umfassendere Wiederholungen in Ludwigshafen und Güstrow haben die Vorteile dieser Arbeitsweise überzeugend dargetan. An letzterem Orte wurden im Dauerbetriebe 50 Proz. Wassergas zum Kohlendgas hinzugesetzt und das Mischgas mit 8,5 g Benzol auf 1 cbm karburiert.

	H	CH <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O	N	Heizwert Kal.	Lichtstärke H.-K.
Kohlengas . .	54,5	29,0	1,5	4,6	1,9	0,4	8,0	5115	10,0
Wassergas . .	49,0	0,5	—	40,5	3,5	—	6,5	2650	—
Mischgas . .	50,5	21,4	2,0	16,4	1,7	0,3	7,7	4685	9,0

Für das Mischungsverhältnis:  $\frac{2}{3}$  Kohlengas +  $\frac{1}{3}$  Wassergas + 8,5 g Benzol berechnet sich nun der Heizwert:  $5115 \frac{2}{3} + 2650 \frac{1}{3} + 8,5 \times 10 = 4378$  Kal., während der tatsächliche (kalorimetrisch bestimmte) Heizwert des Mischgases 4685 betragen hat. Das Mehr von 307 Kal. sieht daher Verf. als Gewinn durch die Selbstbereicherung des Gases an, die sich erklärt durch die rasche Entfernung der Kohlenwasserstoffe aus der Retorte. Die Rechnung wird noch an anderen, zum Teil hypothetischen Beispielen durchgeführt. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 411.)  $\rho$

**Kalkzuführung bei Ammoniakwasserverarbeitung.**

Von Kordt.

Die Beschickung des Feldmann-Apparates mit Kalkmilch bei Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser bringt bei Handbetrieb mancherlei Nachteile. Eine automatische Kalkzuführung von Debruck, die sich am Gaswerke zu Düsseldorf schon seit  $3\frac{1}{2}$  Jahren im Betriebe bewährt hat, wird durch Abfallwasser (aus Gaskühlern) in Bewegung gehalten, indem ein Kippgefäß direkt den Plungerkolben der Kalkpumpe betätigt. Die Ausbeute an Sulfat hat sich von 8,41 kg beim Kalkpumpen von Hand auf 9,78 kg für 1 t vergaster Kohle gehoben. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 375.)

Die Mehrausbeute von über 16 Proz. dürfte doch vornehmlich auf veränderte Qualität der Kohle zurückzuführen sein. Wenn man normales Gaswasser ohne jeglichen Kalkzusatz verkocht, so erhält man nur 10 Proz. weniger Sulfat als bei Anwendung von Kalk.  $\rho$

**Die Bestimmung des Mürbigkeitsgrades der Darmmalze.**

Von E. Prior.

Wägt man von einer größeren wohldurchmischten Malzprobe jedesmal 50 g Körner ab und zerkleinert diese in der Seckmühle bei einer bestimmten Walzenstellung (25), so erhält man beim Ausschütteln auf dem Vogelschen Schüttelsieb jedesmal fast genau dieselben Prozentsätze an Hülsen und Grobschrot, Gries und Mehl. Zur Vereinfachung wird bei dieser Methode der Bestimmung des Mürbigkeitsgrades stets nur die erhaltene Mehlmenge, auf 100 Gewichtsteile Malz berechnet, berücksichtigt und diese Zahl der Beurteilung der Malze auf Mürbigkeit zu Grunde gelegt. Die Werte für den Prozentsatz an Mehl schwankten bei 113 untersuchten Malzen zwischen 25,4—45,2. Verf. unterscheidet 4 Mürbigkeitsgrade: Sehr mürbe Malze, Mehlgehalt von mindestens 40 Proz., mürbe Malze 35—39 Proz., harte Malze 30 bis 34 Proz., sehr harte Malze von weniger als 30 Proz. Mehlgehalt. Nur bei Malzen mit sehr hohem Wassergehalte versagt die Methode. Verf. kann auf Grund seiner Versuche die beschriebene Methode der Mürbigkeitsbestimmung aufs wärmste empfehlen. (Bayer. Brauerjourn. 1903. 13, 97.)  $\rho$

**Zur Bestimmung des Mürbigkeitsgrades der Darmmalze.**

Von E. Prior.

Einige gegen die vom Verf. vorgeschlagene Methode erhobene Bedenken veranlaßten diesen, die erhaltenen Versuchsergebnisse kritisch zu sichten, und es ließen sich aus den verschiedenen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen. 1. Der Wassergehalt der Malze übt bei der Bestimmung des Mürbigkeitsgrades insofern einen Einfluß aus, als die Malze mit niedrigem Wassergehalte bis zu 3 Proz., insbesondere die dunklen, von Haus aus besser gelösten Malze immer mürber sind als die Malze mit höherem Wassergehalte. 2. Bei Malzen mit einem Wassergehalte von 3—7 Proz. macht sich mit der Zunahme des Wassergehaltes eine kleine Minderung des Mehlgehaltes bemerkbar, doch ist diese praktisch einflußlos. 3. Feuchte Malze mit einem Wassergehalte über 7 Proz. sind zähe und geben daher bei der Probe einen geringeren Mürbigkeitsgrad. 4. Ein geringer Prozentsatz an verglasten und harten Körnern im Malze bis zu 5 Proz. drückt die Mürbigkeitsziffer nicht herab. Ein höherer Prozentsatz bis 15 Proz. kommt nur dann bei der Bestimmung zum Ausdruck, wenn auch die übrigen Körner im Mehlkörper harte Stellen enthalten. 5. Die Körnergröße bzw. das Körnergewicht ist ohne jeden praktischen Einfluß auf die Bestimmung des Mürbigkeitsgrades. 6. Das Hektolitergewicht der Malze steht mit dem Mürbigkeitsgrade nur insofern in Beziehung, als auf Gewicht gemälzte Produkte von mangelhafter Lösung eine geringere Mürbigkeitsziffer liefern. 7. Die

Bestimmung der Mürbigkeitsziffer hat ergeben, daß die mittelfarbigen und dunklen durchweg mürber als die hellen Malze sind, ein Umstand, welcher sich durch die bessere Lösung des Grünmalzes für diese Malzsorten und vielleicht auch durch die beim Darren eingehaltene höhere Temperatur erklärt. (Bayer. Brauerjourn. 1903. 13, 125.)  $\rho$

**Die Vorgänge bei der Karamelisierung von Malz und Bierwürzen.**

Von E. Prior.

Bekanntlich färben sich sowohl Maischen, wie auch Bierwürzen beim Kochen dunkler, und zwar ist die Färbung um so tiefer, je konzentrierter diese Flüssigkeiten sind. Ebenso tritt bei Würzen Karamelbildung auf, wenn sie einige Zeit auf  $2\frac{1}{2}$  at erhitzt werden. Es ist hierbei Säurebildung, sowie auch die Bildung reichlicher Mengen Glykose zu beobachten. Verf. suchte nun nachzuweisen, welche Würzebestandteile sich hauptsächlich bei der Karamelisierung beteiligen. Zu diesem Zwecke erhitzte er verschiedene Kohlenhydrate, die in Würzen vorkommen, 2 Std. bei  $2\frac{1}{2}$  at im Dampftopfe, und zwar Rohrzucker, Glykose, Fructose, Erythro-dextrin, Achroodextrin I und II (Lintner) und Achroodextrin III (Prior), und zwar in annähernd solcher Konzentration, wie sie in 16-proz. Würze vorkommt. Bei sämtlichen Proben trat keine bemerkenswerte Karamelbildung ein. Auch ein geringer Milchsäurezusatz steigerte die Karamelisierung nicht. Nun wurden in gleicher Weise wässrige 1-proz. Lösungen von Hühnereiweiß, Pepton und Albumose mit und ohne Säurezusatz behandelt, es war gleichfalls keine Karamelisierung zu bemerken. In gleicher Weise verhielt sich auch eine 5-proz. Lösung von Arabinose. Es wurde nun reine Kartoffelstärke teils mit Diastase, teils mit klaren Grünmalzauszügen vermaischt und teils für sich, teils mit Milchsäurezusatz in obiger Weise erhitzt. Während die neutralen Proben sich unter Abscheidung einer braunen Substanz tiefdunkel färbten, hatte der Säurezusatz die Färbung verhindert. Hiermit ist erwiesen, daß die Karamelisierung durch ein Abbauprodukt der Stärke hervorgebracht wird. Es dürfte dieses das der Maltose am nächsten stehende Abbauprodukt sein, das Ling und Becker als drittes Maltodextrin bezeichnen, der Verf. Achroodextrin IV genannt hat. Daß die mit Milchsäure versetzten Stärkeabbauprodukte keine Karamelbildung zeigten, erklärt Verf. dadurch, daß durch die Säure das betreffende Achroodextrin in die nicht karamelbildende Glykose übergeführt wird. Die Vorgänge beim Karamelisieren des Malzes dürften dieselben sein wie die beim Karamelisieren der Würze. (Bayer. Brauerjourn. 1903. 13, 115.)  $\rho$

Gasglühlichtbrenner. Von P. Lamure und P. E. Yege. (Ztschr. Beleuchtungsw. 1903. 8, 147.)

**14. Berg- und Hüttenwesen.****Cuprosilicium.**

Von Gustav Kroupa.

Siliciumkupfer wurde zuerst 1857 von Deville und Caron dargestellt, welche die Legierung zur Herstellung von Geschützen empfahlen. In den 80er Jahren nahm Weiller die Herstellung wieder auf und benutzte die Legierung als desoxydierenden Zusatz zu Kupfer und Bronze. Verf. vermutet, daß die Herstellung im elektrischen Ofen ähnlich ausgeführt werde wie die des Ferrosiliciums, zu dessen Herstellung in Meran 1000 T. Eisenhammerschlag, 410 T. Quarz und 398 T. Koks genommen wurden. Der Kraftaufwand betrug 5000 K.W.-Std. für 1 t. Das Produkt enthielt 77,5 Proz. Eisen und 21,5 Proz. Silicium. Bei Versuchen, das Ferrosilicium aus Martinschlacke (1680 kg) und Koks (600 kg) zu erhalten, wurden für die Tonne (mit 23,8 Proz. Silicium) 5380 K.W.-Std. gebraucht. Cuprosilicium stellt die Cowles Co. und eine Frankfurter Firma her, letztere ein Produkt mit Gehalten von 10, 15, 30 und 35 Proz. Silicium; auch die Werke von Landeck und Deutschmatrei liefern dieses Produkt mit 30—35 Proz. bzw. 50 Proz. Silicium. Das Cuprosilicium soll sehr gut die Stelle von Phosphorkupfer als desoxydierendes Mittel vertreten können, es erhöht beim Raffinieren die Zugfestigkeit und Zähigkeit des Kupfers. Nimmt man einen Überschuß des Cuprosiliciums, so wird das Kupfer härter, und die Festigkeit nimmt zu. Verf. bespricht noch die Verwendung des Cuprosiliciums als Zusatz zu Messing-, Bronze- und Aluminiumbronzelegierungen. Lebeau hat auch ein Siliciumkobalt hergestellt, welches in Krystallen von solcher Härte erhalten wird, daß sie Glas ritzen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 285.)  $u$

**Über die durch das Hängen der Gichten veranlaßten Hochofenexplosionen.**

Von Schilling.

Es sollen hier nur die Ansichten über die Entstehung der Explosion mitgeteilt werden. Osann hatte, gestützt auf die Tatsache, daß zwischen 400 und 500° bei Anwesenheit von Eisenoxyd Kohlenoxyd sich in  $\text{CO}_2 + \text{C}$  zerlegt, folgende Theorie über das Hängen der Gichten aufgestellt: Der feine Kohlenstoff soll die Eisensteine umhüllen und durch spätere Einwirkung auf die Oxyde eine raschere Reduktion herbei-

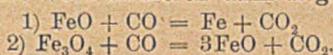
führen. Hiergegen führt Schilling an, daß sich die Erze bei flotten Ofengänge rasch durch diese Temperaturzone hindurchbewegen, und daß der feine Kohlenstoff nicht im stande ist, an den in Bewegung befindlichen Massen unter dem Gasstromen haften zu bleiben. Die Kohlenstoffausscheidung ist stets die Folge des Hängens, aber nicht die Ursache. Hängt der Ofen, so haben die Gase Zeit, an den ruhenden Erzmassen die Reaktion zu vollziehen, besonders feine Erze, wie purple ore, wirken wie ein Filter für Gase, und es wird um so mehr Kohlenstoff abgeschieden, je feiner die Erze sind. Steigt die Temperatur, so geht jene Reaktion auch in höheren Schichten vor sich. Wenn nun der Ofen fällt, so fällt auch der feine Kohlenstoff mit den Schmelzmassen in eine tiefere Zone, wird abgeschüttelt und setzt sich mit den heißeren Gasen der unteren Zone um:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ , er bildet also Kohlenoxyd, und zwar aus 1 Vol.  $\text{CO}_2$  plötzlich 2 Vol.  $\text{CO}$ , und dies ist die Wirkung der Explosion. Verf. belegt diese Ansicht durch Beispiele aus der Praxis. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 623.)

### Über die Einwirkung von Kohlenstoff,

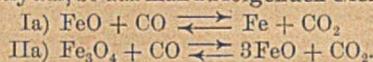
#### Kohlenoxyd und Kohlensäure auf das Eisen und seine Oxyde.

Von E. Baur und A. Glaesner.

Die Frage nach den eigentlichen Vorgängen im Hochofen bei der Reduktion der Erze ist noch nicht als absolut gelöst zu betrachten. Zunächst wäre die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Oxyde des Eisens: Oxydul, Oxyd, Oxyduloxyd, zu untersuchen. Die Reduktion des Oxydes hat bereits Braithwaite durchgeführt, er fand, daß bei Dunkelrotglut Eisenoxyd im Überschuß das Kohlenoxyd völlig in Kohlensäure verwandelt. Die Verf. studieren dann folgende Prozesse:



Die bei diesen Prozessen entstehende Kohlensäure wirkt wieder oxydierend auf Eisen und Eisenoxydul, so daß man zu folgenden Gleichgewichten kommt:



Die Verf. untersuchten nun diese beiden Gleichgewichte, indem sie das Konzentrationsverhältnis  $\text{CO}:\text{CO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen bei Gegenwart von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}$  bzw. von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeO}$  feststellten. In einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr, welches von außen durch Widerstandserhitzung erwärmt wurde, befand sich ein Schiffchen mit  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe} + \text{FeO}$ . In das Rohr wurde bei derselben Temperatur, die durch ein Thermoelement gemessen wurde, abwechselnd  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  geleitet und nachher die Zusammensetzung des Gases, welches mit der Substanz im Gleichgewichte war, analysiert. Die erhaltenen Werte wurden in ein Koordinaten-System eingetragen. Bei Anwesenheit gewisser Körper setzt sich nun Kohlenoxyd um:  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ ; dieser Prozeß führt aber auch nur zu einem Gleichgewicht. Boudouard hat die Konzentrationsverhältnisse der beiden Gase bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, und diese Boudouardschen Kurven schneiden die beiden anderen in 2 Punkten. Auf die Deutung der aus dem Schaubild abzulesenden Ergebnisse kann hier nicht eingegangen werden. Als praktische Folgerungen ergeben sich: Pulverförmiger Kohlenstoff, welcher häufig zu Explosionen Veranlassung gibt, kann nur unter  $685^\circ$  auftreten, oberhalb dieser Temperatur verläuft die Gleichung  $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ . Die Reduktion des Eisenoxydes führt über Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul zu metallischem Eisen. Wird die Reduzierbarkeit eines Oxydes durch den geringsten Gehalt an Kohlenoxyd im Gasgemisch ausgedrückt, so muß man das Eisenoxyd als am leichtesten, Eisenoxyduloxyd als schwerer und Eisenoxydul als am schwersten reduzierbar bezeichnen. Eisenoxyduloxyd ist am schwersten bei  $500^\circ$  reduzierbar, bei höherer Temperatur bedeutend leichter; Eisenoxydul kann am leichtesten bei  $700^\circ$  reduziert werden. Die Verf. vergleichen dann noch ihre Ergebnisse mit den in der Literatur von verschiedenen Autoren bekannt gegebenen Ansichten über die Reduktion der Eisenerze. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 556.)

Über das Verhalten einiger Elemente im Martinofen. Von Oskar Falkman. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 275.)

Die Gesteungskosten des amerikanischen Roheisens im Vergleich zu Großbritannien und Deutschland. Von O. Simmersbach. (Glückauf 1903. 39, 465.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Ein neuer Unterbrecher für Leitfähigkeitsbestimmungen.

Von C. W. Kanolt.

Der Apparat, welcher das Induktorium der Kohlrauschschen Meßbrücke ersetzen soll, besteht aus einem mit einer Platinspitze und einer kleinen Lotkugel versehenen Draht. Gegen diese wird durch eine zugespitzte Glasröhre ein Luftstrom geblasen, der den Draht in Schwingungen setzt und dabei die Platinspitze in ein mit Quecksilber gefülltes Näpfchen abwechselnd eintauchen, abwechselnd wieder heraus-treten läßt. Draht und Quecksilber werden in den zu unterbrechenden Stromkreis eingeschaltet. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 415.)

## Über Metalldiaphragmen.

Von A. Brochet.

Eine Metallscheidewand kann nur als Diaphragma wirken, wenn sie die Lösung und auch den Strom hindurchläßt. Dazu muß sie durchlöchert sein, die Löcher aber müssen so kleine Durchmesser haben, daß sie Gase und feste Niederschläge hindurchlassen. Soll nun eine durchlöcherter Metallplatte ein brauchbares Diaphragma abgeben, so darf vor allen Dingen der Stoff, aus welchem sie besteht, von dem Elektrolyten weder vor, noch nach der Elektrolyse angegriffen werden, und es wird die Metallplatte um so weniger Neigung haben, sich an der Reaktion zu beteiligen, je höher die Zersetzungsspannung des Elektrolyten ist. Weiter darf der Durchmesser der Durchlocherungen nur klein sein, während ihre Anzahl eine möglichst große sein muß. Vorteilhaft wird überdies eine geringe Dicke der Platte bei großer Leitfähigkeit des Elektrolyten sein. Bei dickeren Platten muß auch die Leitfähigkeit des sie bildenden Metalles berücksichtigt werden. Immerhin ist die Anzahl der verwendbaren Stoffe nicht groß, da ihr Wert und ihre Unangreifbarkeit durch den Elektrolyten bei ihrer Auswahl in Frage kommen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 439.)

### Beitrag zur elektrolytischen Darstellung der Persulfate.

Von M. G. Levi.

Obwohl die Darstellung der Persulfate auf elektrolytischem Wege ohne Diaphragma gelungen ist, so fehlten doch noch Untersuchungen über den Einfluß, welchen die Temperatur und das Elektrodenmaterial auf die Ausbeute an Überschwefelsäuresalzen ausüben. Die Lösung dieser Frage hat Verf. unternommen und gefunden, daß die Persulfatdarstellung durch Elektrolyse ohne Diaphragma und mit Chromatzusatz ohne Bedenken auch bei  $30^\circ$  ausgeführt werden kann, und daß die verschiedenen benutzten Kathodenmaterialien einen sehr kleinen Einfluß auf die Ausbeute ausüben. Am besten scheinen die Kohlenkathoden zu sein. Hingegen beeinflußt die physikalische Beschaffenheit der Platinanoden die Ausbeute nicht unerheblich. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 427.)

### Elektrolytische Zinkgewinnung nach dem Höpfner-Verfahren.

Von E. Günther.

Verf. behandelt die Ausführung des Höpfner-Prozesses, wie er zu Führfurt an der Lahn in Betrieb stand. Das Ausgangsmaterial waren Meggener Kiese, deren Abbrände 10–16 Proz. Zink enthielten. Chlorierende Röstung und Laugung gaben schlechte Resultate, da 4 Proz. Zink in den Rückständen blieben. In Führfurt vermischte man die Abbrände mit 18–20 Proz. Salz und röstete 20–22 Std. im Muffelofen bei einer Temperatur von  $650^\circ$ . Die Charge wurde in Eisengefäßen noch heiß gelaugt, die entstandene Lauge, welche 10 Proz. Zink enthielt, wurde zur Ausscheidung des Natriumsulfates auf  $-5^\circ$  abgekühlt und enthielt nun 20 Proz. Chlorzink, 22 Proz. Kochsalz, 0,05 bis 0,06 Proz. Schwefelsäure und Spuren von Blei, Eisen, Thallium. In V-förmigen Gefäßen waren, durch Diaphragmen aus nitriertem Tuch getrennt, rotierende scheibenförmige Kathoden und Kohlenanoden eingesetzt, und zwar 7 Kathoden und 8 Anoden in jedem Bade. Die Bäder waren in Serien geschaltet. Die eintretende Lauge hat 9,5 bis 10 Proz. Zink, der Gehalt darf nicht weiter als bis 2 Proz. heruntergehen, da bei 1,5 Proz. die Kathoden grau werden. Die Azidität muß während der Elektrolyse auf 0,08–0,12 Proz. (Salzsäure) gehalten werden, zu welchem Zwecke man für 1 A.-Std. 0,03–0,05 g Salzsäure zusetzte. Die Stromdichte betrug 100 A. auf 1 qm, die Spannung im Bade 3,3–3,6 V., die Stromausbeute 97 Proz. Am Umfange der Scheiben neigte der Zinkniederschlag infolge der größeren Stromdichte zu Ansätzen. In 30–35 Tagen wurden in einem Bade 800–1000 kg Zink niedergeschlagen, welches mit 1,5–2 Proz. Verlust umgeschmolzen wurde und ein Handelszink von 99,97–99,98 Proz. lieferte. Das aus den Anodenzellen austretende Gas enthielt 35 Proz. Chlor und wurde in Kammern auf Chlorkalk verarbeitet. Verf. gibt die Kosten der Anlage und Verarbeitung. Täglich wurden gebraucht 18 t Abbrände, 3,24 t Salz, 3,6 t Kohle, hieraus: Kosten des Materials 181 M. Arbeitskosten 77,20 M., Kosten für Reinigung der Lauge 82 M für Material und 26 M für Arbeit. Die Kosten der Pferdekraftstunde in der eignen Dampfmaschinenanlage stellten sich auf 3 Pf, die übrigen Kosten der Elektrolyse auf 112,60 M an 1 Tag. Die Gesamtkosten einer Anlage zur Erzeugung von 650 t Zink im Jahre einschließlich Gehälter und Generalunkosten gibt Verf. zu 384 414 M an, den zu erwartenden Erlös aus allen verkäuflichen Produkten zu 438 550 M, so daß sich ein Reingewinn von 54 136 M ergeben würde. Bei einem zinkhaltigen Material, aus welchem sich anstatt 7,5 Einheiten 8,5 extrahieren ließen, würde sich mit derselben Anlage ein Gewinn von 76 562 M erzielen lassen. (Engin. and Mining Journ. 1903. 75, 750.)

### Über das Rosten des Eisens und seine Passivität.

Von M. Mugdan.

Bei der großen Wichtigkeit des Rostens des Eisens für seine Anwendungen in der Technik unternahm es Verf., diesen Vorgang, über den freilich eine umfangreiche Literatur bereits vorliegt, einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Nach Schilderung des Vorganges und

der zu seiner Erklärung gemachten Versuche bespricht Verf. das Verhalten des Eisens in indifferenten Lösungen, untersucht dann die Potentiale, die es gegen die verschiedenen Elektrolyten annimmt, um sich endlich dem passiven Verhalten des Metalles zuzuwenden. Er findet den passiven Zustand verbreiteter, als gewöhnlich angenommen wird, indem er durch viele Stoffe und an vielen Metallen hervorgerufen werden kann. An Eisen und Chrom tritt er in besonders ausgeprägter Weise hervor und namentlich intensiv durch die Wirkung von Salpetersäure. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 442.) *d*

### Über Oxydations- und Reduktionspotentiale.

Von K. Schaum und R. von der Linde.

Die Verf. haben die Potentiale an Gemischen von Ferricyankaliumlösung und Ferrocyanatriumlösung, sowie von Natriumsulfit und Kaliumsulfat gemessen und gefunden, daß die Potentialbildung an Platinelektroden in Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln durch Reaktion der wirksamen Ionen mit den Ionen des Wassers und dadurch erfolgende Beladung der Elektrode mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff zu stande kommt. Möglicherweise spielt aber auch ein direkter Ladungsaustausch zwischen den Ionen und der Elektrode eine Rolle. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 406.) *d*

### Die elektrochemische

#### Reduktion von *m*-Nitroacetophenon und *m*-Nitrobenzophenon.

Von K. Elbs und A. Wogrinz.

Bisher fehlten Versuche darüber, ob und in welcher Art die Carbonylgruppe bei der Reduktion von Nitroketonen an der Reduktion teilnimmt. Solche haben die Verf. angestellt und sind zu den nachstehenden Resultaten gekommen. *m*-Nitroacetophenon läßt sich leicht zum *m*-Azoacetophenon und zum *m*-Aminoacetophenon elektrochemisch reduzieren. Dabei lieferten die Versuche zur Darstellung von *m*-Azoxyacetophenon stets Gemische von Azoxy- und Azoverbindung, während die Reduktion zur Hydrazoverbindung nur mangelhaft gelang. *m*-Nitrobenzophenon ergab bei der elektrochemischen Reduktion eine gute Ausbeute von *m*-Azoxybenzophenon, *m*-Azobenzophenon und *m*-Aminobenzophenon. Die Hydrazoverbindung ist sehr leicht oxydierbar, das daraus durch Umlagerung erhaltene Benzidin hat aber für die Reinigung ungünstige Eigenschaften. Bei keinem der verschiedenen, zur Reduktion der Nitrogruppe benutzten elektrochemischen Verfahren ließ sich eine Beteiligung der Carbonylgruppe an der Reduktion nachweisen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 428.) *d*

#### Die elektrochemische Reduktion einiger Stilbenabkömmlinge.

Von K. Elbs und R. Kremann.

Die Annahme, daß der Farbstoff Sonnengelb, welcher durch Erwärmen von *p*-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge dargestellt wird, der Hauptsache nach aus der Oxystilbendisulfosäure bestehe, bedarf insofern einer Bestätigung, als durch Reduktion des Sonnengelbes und noch mehr seiner nicht sulfonierten Analogen Produkte entstehen können, die sich nicht einfach aus obiger Formel ableiten lassen. Um die Richtigkeit der Annahme zu prüfen, haben die Verf. den genannten Farbstoff und einige damit in Beziehung stehende Stilbenabkömmlinge der elektrochemischen Reduktion unterworfen und gefunden, daß Sonnengelb in der Tat im wesentlichen aus *p*-Azoxystilbendisulfosäure besteht, daß es, sowie *p*-Azostilbendisulfosäure und auch *p*-Dinitrostilbendisulfosäure bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung als Endprodukt *p*-Azotoluoldisulfosäure, *p*-Dinitrostilben in alkalischer Lösung *p*-Azoxystilben, in saurer *p*-Diamidostilben liefert, während *p*-Dinitrobenzylidisdifosäure unter denselben Bedingungen *p*-Azodibenzylidisdifosäure und *p*-Diaminodibenzylidisdifosäure ergibt, endlich daß Sonnengelb bei der Reduktion nach dem Boehringschen Verfahren nebeneinander *p*-Diaminostilbendisulfosäure und *p*-Toluidinsulfosäure, *p*-Dinitrostilbendisulfosäure im wesentlichen nur *p*-Diaminostilbendisulfosäure entstehen läßt. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 416.) *d*

Das physikalisch-chemische Institut der Universität Freiburg. Von G. Meyer. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 496.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Einige Versuche über die Wirkung des Thiosulfates auf das latente Bild und die Entwicklung.

Von Lüppe-Cramer.

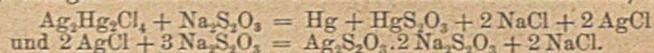
Während kleine Spuren von Thiosulfat im Eisenentwickler beschleunigend auf den Entwicklungsprozeß wirken, wirken sie in den organischen Entwicklern entweder verzögernd oder schleierzeugend oder überhaupt nicht. Verf. fand, daß dieses verschiedene Verhalten des Thiosulfates zum Teil in dem Sulfitgehalte der organischen Entwickler begründet ist. Bei Abwesenheit von Sulfit entwickeln Pyrogallol, Brenzkatechin und Hydrochinon das in Thiosulfat vorgebadete, dann gut gewaschene latente Bild viel rascher und intensiver als das nicht vor-

gebadete Bild. Geringer, aber doch sicher erkennbar ist die Wirkung bei sulfittfreiem Metol-Entwickler. Die Wirkung des Thiosulfates im Entwickler läuft mit jener auf das latente Bild in keiner Weise immer parallel, wie es beim Eisenentwickler der Fall ist; im Brenzkatechin- und Hydrochinon-Entwickler führt dieser Zusatz eine außerordentlich starke Verzögerung herbei, während bei Pyrogallol und Metol eine deutlich erkennbare, aber doch sehr geringe Beschleunigung beobachtet wurde, wobei es einerlei war, ob der Entwickler Sulfit enthielt oder nicht. Bei stärkerem Zusatze von Thiosulfat wurde die Metolentwicklung stark verzögert. Die Untersuchungen vermögen mithin den merkwürdigen Einfluß des Thiosulfates einerseits auf das latente Bild, andererseits auf die Entwicklung nicht zu erklären. (Phot. Korr. 1903. 40, 279.) *f*

### Zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes mit Thiosulfaten.

Von Eduard Valenta.

Behandelt man ein durch Fällen äquivalenter Mengen von Silbernitrat und Mercuronitrat mit Salzsäure erhaltenes Gemenge von AgCl und HgCl mit sehr verdünnter Natriumthiosulfatlösung und filtriert sofort ab, so erhält man als Schwärzungsprodukt ein Gemenge von Silberchlorid und metallischem Quecksilber. Durch konzentriertere Thiosulfatlösungen oder längeres Einwirken wird schließlich alles Chlorsilber gelöst, und es bleibt metallisches Quecksilber zurück. Bei zu langer Einwirkung der Thiosulfatlösung enthält der schwarze Niederschlag außerdem geringe Mengen Schwefelsilber. Die Reaktion verläuft demnach, wie folgt:



Für die Praxis ergibt sich hieraus, daß nur bei sehr kurzer Einwirkung und Verwendung sehr verdünnter Lösungen von Thiosulfat die Verstärkung des Negativs nicht leidet. Bei der Einwirkung von Auro-natriumthiosulfat auf das mit Sublimat gebleichte Bild entsteht Gold, Quecksilber und Silberchlorid in variablen Mengen. Die Verstärkung ist eine sehr ausgiebige, aber das Verfahren ist kostspielig und hat sich deshalb nicht eingebürgert. Behandelt man frisch gefälltes Mercurchlorid mit einer Auflösung von frisch gefälltem und gewaschenem Bromsilber in einer Natriumthiosulfatlösung, so schwärzt es sich sofort, und das Schwärzungsprodukt besteht aus metallischem Quecksilber, Silber und Silberbromid. Wenn das der Formel AgHgCl<sub>2</sub> entsprechende Gemenge von Mercurchlorid und Silberchlorid mit der Silbernatriumthiosulfatlösung behandelt wird, so enthält das Schwärzungsprodukt außerdem noch variable Mengen von Chlorsilber. Setzt man das Brom- bzw. Chlorsilber durch Behandlung mit Entwicklerlösungen in metallisches Silber um, so erzielt man mit Silbernatriumthiosulfat sehr ausgiebige Verstärkungen. Außer den angeführten Thiosulfaten ist u. a. das Bleinatriumthiosulfat zum Schwärzen des gebleichten Bildes sehr geeignet; die Schwärzung ist intensiv und die Verstärkung selbst sehr ausgiebig. Behandelt man ein durch Fällen von molekularen Gewichtsmengen Quecksilbernitrat und Silbernitrat erhaltenes, der Formel AgHgCl<sub>2</sub> entsprechendes Gemenge von Quecksilberchlorid und Silberchlorid mit einem Überschuß der Lösung von Bleinatriumthiosulfat, so erhält man anfangs eine intensive Schwärzung, dann bei weiterem Zufügen des Doppelsalzes eine weißliche Trübung und endlich wieder völlige Schwärzung. Das Schwärzungsprodukt enthält metallisches Quecksilber, Sulfide und daneben wechselnde Mengen von Bleithiosulfat und Chlorsilber. (Phot. Korr. 1903. 40, 302.) *f*

## 17. Gewerbliche Mitteilungen.

### Warmwasserstrom-Apparat.

Von A. Waldbauer.

Ein Wasserstrahl-Injektor trägt an seinem oberen Ende einen ringförmig gebauten Bunsenbrenner, dessen Flamme bei geöffnetem Leitungshahne durch die Saugwirkung des Injektors in diesen hineingerissen wird. Die sehr heiße Flamme, welche von einem schützenden Kühlmantel umgeben wird, gibt ihre Wärme vollständig an das zerstäubende Wasser ab, und es treten infolge der Stichflammenbildung schlecht riechende Verbrennungsprodukte nicht auf. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 417.) *r*

### Kondenswasserrückleiter.

Mittels eines unter D. R. G. M. 180 473 der Firma C. F. Pilz in Chemnitz i. S. geschützten Apparates läßt sich ermöglichen, das Kondenswasser mit 100 und mehr Grad ohne Pumpe und Injektor in den Kessel zurückzuführen. Durch ein Rückschlagventil tritt das Kondenswasser in eine Hohlkugel, die pendelnd an einem Wagebalken aufgehängt und mit dem Dampf-Wechselventil durch Metallschlauch von Spezialkonstruktion verbunden ist. Ein Gewicht hat das Bestreben, die Hohlkugel nach oben zu ziehen, sobald sie leer ist. Durch diese Bewegungen wird mittels geeigneter Übertragungen das Dampfventil beeinflusst, welches mit dem Dampfraum des Kessels in Verbindung steht. — Die Anordnung dieses Rückleiters besitzt folgende Vorteile: Ersparnis an Kesselreinigung und Feuerungsmaterial, größere Leistung der Dampfkessel, Schonung derselben, reines Speisewasser usw. *e*