

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 1. August 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 61.)

No. 12. Jahrgang XXVII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate.

Von E. Goldstein.

Wie Verf. früher beschrieben hat, nimmt eine Reihe sonst nur als farblos bekannter anorganischer Salze (KCl, NaCl, KBr u. a.) in den Kathodenstrahlen lebhaftere Färbungen an, die auch nach Unterbrechung der Bestrahlung verbleiben. Unter dem Einfluß des Tageslichtes verschwinden diese „Nachfarben“ wieder, ebenso bei Erhitzung. Zur Erklärung dieser Färbungen sind verschiedene Auffassungen geäußert worden. Von Interesse mußte hierfür das Verhalten der Ammoniumsalze sein, bei denen ein färbender Metallbestandteil fehlt. Als die Bestrahlung nun beim Ammoniumchlorid nicht, wie bis dahin durchweg, bei gewöhnlicher Temperatur, sondern an stark abgekühltem Material vorgenommen wurde, trat eine kräftige, grüngelbe Nachfarbe auf. Bei den weiteren Versuchen, die sich auf organische Haloidverbindungen ausdehnten, ergab sich, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft die Dampfspannung auch sehr flüchtiger Substanzen (Chloroform usw.) verschwindend klein wird, so daß über ihnen Vakua hergestellt werden können, welche diejenigen der Röntgenröhren übertreffen. Zahlreiche organische Körper gaben unter diesen Umständen in den Kathodenstrahlen auch interessante und glänzende Phosphoreszenzerscheinungen. Die Nachfarben, die Verf. in vorliegender Arbeit bespricht, wurden (immer unter Anwendung flüssiger Luft) an einer ganzen Reihe substituierter Ammoniumsalze und auch an anderen halogenhaltigen Verbindungen (Chloressigsäure, Bromoform, Chloral usw.) beobachtet. Verf. kommt zu der Auffassung, daß bei der Entstehung von Nachfarben auch bei Metallsalzen weder das Haloid, noch das Metall in Freiheit gesetzt wird, daß vielmehr beide auch nach der Bestrahlung in der bestrahlten Substanz gebunden bleiben. Natürlich kann diese Bindung nicht von derselben Art wie vor der Bestrahlung sein. Man wird vielmehr vermuten dürfen, daß z. B. bei den Alkalihaloiden die beiden Elemente sich in gewissem Maße getrennt haben, und daß sowohl das Metall, wie das Haloid in unverändertem Salze gelöst bzw. irgendwie suspendiert ist. — Auf dem Verhalten des Schwefels fußend, welcher bei der Temperatur der flüssigen Luft unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen in eine neue, chamois gefärbte Modifikation übergeht, gibt Verf. der Vermutung Ausdruck, daß auch bei den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen und sonstigen Verbindungen das Charakteristische des neuen Zustandes noch nicht durch die Zersetzung der Verbindung und die Lösung ihrer Komponenten erschöpft ist, sondern daß die Komponenten durch die Kathodenstrahlen auch in einen allotropen Zustand versetzt sind, der u. a. durch sehr gesteigertes Lichtabsorptionsvermögen der betreffenden Elemente charakterisiert ist. Auch bei Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff, Phosphorsäure u. a. hat Verf. Nachfarben beobachtet, ferner noch bei Salzen der Schwefel- und der Phosphorsäure. Auf weitere Einzelheiten der interessanten Arbeit kann hier nicht eingegangen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1976.) β

Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle.

Von P. Lenard.

Betrachtet man ein verkleinertes Bild des elektrischen Bogens durch ein Spektroskop ohne Spalt mit genügend starker Dispersion und Vergrößerung, so sieht man im Objektivspektroskop so viele Bilder des elektrischen Bogens, als Lichtarten in seiner Emission vorhanden sind. Bei der genaueren Beobachtung eines natriumhaltigen Bogens zeigt sich folgendes: die Flamme der Hauptserie ist am größten, sie hat die volle Größe der ganzen Bogenflamme; bedeutend kleiner erscheint daneben die Flamme der ersten Nebenserie. Dasselbe gilt für den Flammenbogen anderer Elemente. Der Saum des elektrischen Bogens emittiert also nur die Hauptserien, eine tiefer im Innern der Flamme liegende Schicht emittiert zwar die erste Nebenserie, die zweite fehlt aber noch, deren Emission endlich in noch größerer Tiefe beginnt. Sämtliche Flammen erscheinen als dünner, leuchtender Mantel, der innen hohl ist. Die Flammen der Hauptserien zeigen die größte Höhlung, die der ersten Nebenserie sind von solcher Größe, daß sie ungefähr diese Höhlungen ausfüllen usw. Ein gemeinsamer Raum aller Flammenmäntel scheint ihr Ansatzpunkt

an den Elektrodenkohlen zu sein. Diese eigenartige Erscheinung, daß eine bestimmte Stelle des Bogens nur Licht einer bestimmten Wellenlänge aussendet, deutet Verf. dahin, daß jedes Metallatom im Bogen, während es die verschiedenen Flammenschichten passiert, eine Reihe verschiedener Zustände annimmt. Ob diese verschiedenartigen Zustände in einem Zerfall der Atome bestehen, bleibt recht fraglich, zumal man bisher nur Erscheinungen beobachtete, die selbst unter den extremen Verhältnissen des elektrischen Lichtbogens auf das Vorhandensein ungeteilter Atome hinwiesen. (Drudes Ann. Phys. 1903. 11, 636.)

Läge nicht die Möglichkeit vor, die verschiedene Lichtemission in den verschiedenen Flammenmänteln allein aus den zwischen den einzelnen Flammenzonen recht beträchtlichen Temperaturdifferenzen zu erklären? n

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Steinkohlengas.

Von Otto Pfeiffer.

Zur Umgehung der langwierigen Ausrechnung der Versuchsergebnisse bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach Bunsen-Schilling hat Verf. eine Tafel entwerfen lassen, welche in Ordinate und Abscisse die Ausströmungszeiten für Gas und Luft enthält, während aus schrägezogenen Koordinaten die spezifischen Gewichte direkt abgelesen werden können. Eine Justierung des Apparates ist unter Umständen erforderlich. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 451.) r

Zur Theorie des Gasglühlichtes.

Von Killing.

Wie Verf. bereits 1896 nachgewiesen hatte, kommt nicht allein dem Ceroxyd in der sog. Auermischung die Wirkung zu, das Thorskelett des Glühstrumpfes zu energischer Lichtstrahlung anzuregen; man erhält vielmehr ähnliche Wirkungen auch durch ganz geringe Zusätze von Uranoxyd (0,25 Proz.), Chromoxyd (0,15 Proz.), Platinmetalle (0,05 Proz.). Allerdings nimmt die Leuchtkraft solcher Glühkörper wegen zu geringer Feuerbeständigkeit der genannten Zusätze sehr bald ab. Es erscheint jedoch erwiesen, daß die Lichtgebung des Glühkörpers auf Kontaktwirkung innerhalb der Bunsenflamme beruht, wobei dem Ceroxyd ebenso, wie den ähnlich wirkenden anderen Stoffen die Rolle des Sauerstoff-Überträgers zukommt. Den Nachweis, daß die Auermischung (99 Proz. Thor und 1 Proz. Cer) tatsächlich mehr Energie ausstrahlt in Form von Licht als das reine Thoroxydskelett, erbrachte Verf. durch den kalorimetrischen Versuch. Ein Glühstrumpfskelett aus reinem Thoroxyd wurde unter dem Junkersschen Gaskalorimeter in solcher Tiefenlage abgebrannt, daß die horizontale Strahlung nach dem Versuchsraume nicht behindert war. Es wurde also im wesentlichen nur die Abgaswärme (ω) an das Kalorimeter abgegeben. Derselbe Glühstrumpf wurde sodann mit einer Auflösung von 1 g Cernitrat in 300 ccm Brennspritus getränkt, abgebrannt und wieder kalorimetriert. Als Mittel aus 10 Versuchsreihen ergab sich der Heizwert des Gases (ϵ) zu 4983 Kal.; mit dem reinen Thoroxydkörper wurden noch 4133 Kal. an das Kalorimeter abgegeben, mit dem cerhaltigen Körper nur noch 4015; der Cerzusatz hat also die Strahlung um 118 Kal. oder um 13,9 Proz. erhöht. Zu demselben Ergebnis führt die direkte Strahlungsmessung mittels empfindlicher Thermometer in einiger Entfernung vom Glühkörper. Verf. erkennt hieraus eine spezifische Tätigkeit des Ceroxyds, welches die Strahlung des Glühkörpers bedeutend erhöht. Nicht im Einklange mit seinen Beobachtungen stände der von Nernst und Bose aufgestellte und durch Temperaturmessungen von Le Chatelier und Boudouard erhärtete Satz, daß die größere Lichtwirkung des Auerstrumpfes nur auf stärkerer Erhitzung beruhe. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 445.)

Die Schlussfolgerung erscheint befremdlich; Ref. konnte durch Messungen mit dem Wannerschen Pyrometer, übereinstimmend mit Le Chatelier und Boudouard feststellen, daß die Temperatur eines Thor-Cer-Gemisches in der Bunsenflamme etwa 100° über derjenigen des reinen Thoroxyds gelegen ist. r

Über die Schmelzpunkte von Calciumsilicat (CaSiO_3), Natriumsilicat (Na_2SiO_3) und ihren Mischungen. Von N. V. Kultascheff. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 187.)

Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsberechnungen überhaupt. Von Karl Seubert. Erwiderung auf Paul Köthners Abhandlung über dasselbe Thema¹⁾. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 205.)

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 105.

Über die Ursache des Bindens von Gesteinspulvern und die Plastizität der Tone. Von A. S. Cushman. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 451.)

Die Löslichkeit des Chlorides, Bromides und Jodides vom Blei in Wasser bei Temperaturen von 0° aufwärts. Von D. M. Lichty. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 469.)

Über die Reinigungskraft der Seife. Von H. W. Hillyer. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 511.)

Neues Handspektroskop für Chemiker. Von Ernst Beckmann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1984.)

Die Verwendung des Keilkompensators von Arago zur Messung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten. Von J. Wallot. (Drudes Ann. Phys. 1903. 11, 355.)

Die Abhängigkeit der Brechungsexponenten der Salzlösungen von der Konzentration. Von J. Wallot. (Drudes Ann. Phys. 1903. 11, 593.)

Über die Strahlung des radioaktiven Bleies. Von A. Korn und E. Strauß²⁾. (Drudes Ann. Phys. 1903. 11, 397.)

2. Anorganische Chemie.

Über Krystallhydroperoxyd.

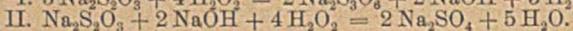
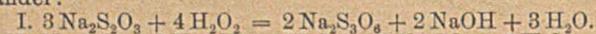
Von Richard Willstätter.

Verf. beschreibt zwei gut charakterisierte Salze mit Krystallhydroperoxyd, die sich dazu eignen, Persulfate und Percarbonate aus vielen Anwendungen zu verdrängen und auch, da sie sich bequem dosieren lassen, wässrige Lösungen von Wasserstoffsperoxyd in der medizinischen Anwendung zu ersetzen. An Äther und andere Lösungsmittel geben diese Salze ihr Hydroperoxyd ab und ermöglichen somit ein bequemes Arbeiten mit Hydroperoxyd in indifferenten Lösungen. Stellt man eine Auflösung von schwefelsaurem Ammonium in 30-proz. Hydroperoxyd (Merck) über Schwefelsäure auf, so krystallisiert ein Salz mit 1 Mol. Hydroperoxyd: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ aus in schönen, durchsichtigen Tafeln und derben Prismen. Die Krystalle verwitern langsam an der Luft, rascher im Vakuum. Aus der Lösung von Glaubersalz in nicht zu verdünntem Hydroperoxyd scheiden sich wasserhelle Krystalle des Salzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ von oktaedrischem Habitus, wahrscheinlich bipyramidale Formen des rhombischen Systems, aus, die ziemlich luftbeständig sind. Auch Alaun und Aluminiumsulfat, ferner Borax, sowie essigsäures Natrium (leicht verwitrende, blätterige Krystalle, deren Gehalt zwischen 19 und 22 Proz. schwankte), vermögen mit Hydroperoxyd zu krystallisieren. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1828.) β

Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat.

Von Richard Willstätter.

Verf. hat in der Behandlung von Natriumthiosulfat mit Hydroperoxyd eine bequeme Methode zur Darstellung von trithionsaurem Natrium gefunden. Bei dieser Reaktion verlaufen wahrscheinlich zwei Prozesse nebeneinander:



Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Hydroperoxyd verläuft außerordentlich heftig und unter starker Erhitzung in konzentrierten Lösungen, ruhig und langsam in verdünnten; zur Darstellung von trithionsaurem Salz ist es mit Rücksicht auf dessen Zersetzlichkeit erforderlich, in möglichst konzentrierter Flüssigkeit zu arbeiten. Verf. hat so 66–70 Proz. der theoretisch berechneten Menge von Trithionat isoliert, das durch einen kleinen Gehalt von Sulfat verunreinigt war; bei anderen Versuchen ließ er nur ungefähr 43,8 Proz. der Theorie auskrystallisieren und erhielt so vollkommen reines trithionsaures Natrium. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1831.) β

Natürliche Soda aus Togo.

Von G. Fendler.

Verf. erhielt zwei Proben von „Bittersalzen“, Gurnu und Kanua genannt, welche in Togo einen wertvollen Handelsartikel bilden und für das Vieh und auch als leichtes Abführmittel von den Eingeborenen verwendet werden. Gurnu bildet große, grauweiße Krystalldrüsen, in Wasser leicht löslich, mit Säuren aufbrausend. Es erwies sich als natürliche Soda (Trona), d. h. als anderthalbfach kohlenstoffsaures Natrium. Kanua bestand aus kleinkrystallinischen Stücken, sah bedeutend unreiner aus und erwies sich ebenfalls als eine — aber weniger reine — Trona. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 467.) s

Borsäure, Fluorkalium und Flußsäure.

Nach Versuchen von R. Abegg, C. J. J. Fox und W. Herz.

Mitgeteilt von R. Abegg und W. Herz.

Die Gesamtheit der Ergebnisse erweist das Vorhandensein einer sehr mannigfachen Wechselwirkung zwischen H_3BO_3 und H_2F_2 , indem zunächst in allen Fällen eine momentane reversible Addition erfolgt, die zur Bildung eines einwertigen komplexen Anions führt. Im Falle von KF und H_2F_2 scheinen die Anionen jedoch verschieden zu sein, denn bei KF müßte die zugehörige Säure $\text{H} \cdot \text{B}_2\text{O}_3\text{F}'$ schwächer, bei H_2F_2 stärker sein als Flußsäure. Die Produkte dieser reversiblen Reaktionen bilden die Ausgangsmaterialien für eine zweite, langsam verlaufende

und irreversible Reaktion, die im Falle von H_2F_2 messend verfolgt wurde, während bei KF, wo die Langsamkeit noch viel größer sein muß, einstweilen nur Indizien dafür gefunden sind. Sicher spricht in diesem Sinne aber die Tatsache, daß die Gemische von KF und H_3BO_3 zwar z. B. das Material zur Bildung von KBF_4 enthalten, aber in den beobachteten Zeiten keine merklichen Mengen davon erzeugt haben können, da sich dieselben infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus den konzentrierten Lösungen ausgeschieden haben würden. Es scheint sehr bemerkenswert, wie langsam und schwierig im Gegensatz zu den sonstigen Gewohnheiten anorganischer Stoffe hier die Reaktionen sich abspielen. (Ztschr. anorgan. Chem. 1903. 35, 129.) δ

Beobachtungen und Versuche über Reaktionen zwischen gelbem Phosphor und Kupfer in wässriger Lösung.

Von Walther Straub.

Woehler hat zuerst die Erscheinung beobachtet, daß sich ein in eine nicht zu verdünnte Lösung von Kupfersulfat eingetauchtes Stück gelben Phosphors im Laufe einiger Tage mit metallischem, unter Umständen krystallinischem Kupfer überzieht. Eine praktische Anwendung findet die Reaktion in der Therapie der akuten Phosphorvergiftung. Verf. hat nun I. die Vorgänge im Systeme Phosphor + Kupfersulfat + Wasser und II. die Vorgänge im Systeme Kupfer + Wasser + Phosphor + Sauerstoff eingehender studiert. Die Versuche am Systeme: $\text{P} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ haben bezüglich der Phosphoroxydation ergeben, daß diese durch eine einmal gebildete Quantität Kupferphosphür bis zum Ende unterhalten wird. Ob das Phosphür durch Reduktion des Phosphates oder Sulfates entsteht, ist gleichgültig. Praktisch realisierbar ist der Vorgang nur dann, wenn der Phosphor in öliger Lösung, d. h. durch das Lösungsmittel bedingter geringer Konzentration, vorhanden ist. Diese Konzentration kann durch überschüssigen Phosphor im Lösungsmittel konstant erhalten bleiben. Liegt der Phosphor in Substanz vor, so bildet die Ablagerung des Phosphürs und schließlich des metallischen Kupfers ein Hindernis für die Phosphoroxydation, denn diese verläuft nunmehr sehr viel langsamer. Es handelt sich hier aber nur um ein mechanisches Hindernis, das keine Änderung in den prinzipiellen Verlauf des Vorgangs bringt. Demnach ist das System: $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ nur ein besonderer Fall des Systems $\text{P} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, von letzterem nur dadurch unterschieden, daß hier das sauerstoffbeladene Kupfersulfat von Anfang an im Überschuß vorhanden ist. Die Phosphoroxydation im Systeme $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ erfolgt mit größerer Geschwindigkeit als im Systeme P (in öliger Lösung) + $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Daß die Schwefelsäure für diese Beschleunigung verantwortlich ist, ist wahrscheinlich, aber durch die Versuche nicht nachweisbar. Wenn im Systeme $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ alles in oxydierter Form in Lösung vorhandene Kupfer reduziert ist, steht der Prozeß der Phosphoroxydation still, er schreitet aber fort, sowie nunmehr dem Luftsauerstoffe der Zutritt gestattet wird. Dies macht es in höchstem Maße wahrscheinlich, daß nach völliger Reduktion des Kupfersulfats das System I unter die Bedingungen des Systems II fällt. (Ztschr. anorgan. Chem. 1903. 35, 460.) δ

Beiträge zur Kenntnis der Silicate II.

Von Eduard Jordis und E. H. Kanter.

3. Einwirkung von Erdalkalilaugen auf Kieselsäure mit weniger als 23 Proz. Wasser. Wie schon früher erwähnt, erhält man bei der Darstellung reiner Erdalkalisilicate aus reiner Kieselsäure und konzentrierten Erdalkalilaugen bei Siedehitze stets Silicate vom Typus BaSiO_3 , wenn man Kieselsäuren benutzt, die über etwa 23 Proz. Wasser enthalten; der Formel H_2SiO_3 entsprechen 23 Proz. H_2O . Nimmt man aber stärker entwässerte Säure, wie man sie durch Stehen im Exsikkator über Chlorcalcium, mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure, durch Trocknen bei 100° C. und höher, endlich durch Glühen erhalten kann, oder auch verdünnte Lösungen, so entstehen ganz andere Körper. Einige derselben sind sicher als einheitliche Verbindungen anzusprechen, da sie deutlich krystallisieren, bei anderen ist die Krystallform undeutlich, der krystallinische Zustand aber im Polarisationsmikroskope deutlich erkennbar. Aus den Versuchen ergibt sich, daß aus derselben Kieselsäure verschiedene Körper entstehen, je nachdem ob gesättigte oder verdünnte Barytlösung benutzt wird, und daß eine mit der verdünnten Barytlauge äquivalente, gesättigte Strontiumhydroxydlösung einen wiederum von beiden verschiedenen dritten Körper gibt. Bemerkenswert ist es, daß mit großer Regelmäßigkeit bei den Baryumverbindungen etwa 10 Proz., bei den Strontiumverbindungen etwa 15 Proz. Wasser gefunden werden. Es scheint, als ob bei den Säuren mit mehr als 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 eine Hydratation stattfindet. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35, 148.) δ

Über Chromate mehrwertiger Metalle.

Von Otto Mayer.

Wird eine kochend heiße Lösung von 0,6 g Chromsäure in 100 cem Wasser mit demselben Volumen einer heißen 1-proz. Silbernitratlösung ($\text{CrO}_3 : \text{AgNO}_3 = 0,588 : 1$) versetzt, so scheiden sich nach allmählichem Erkalten hübsch ausgebildete, vollkommen spaltbare Blättchen von

²⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 637.

Silberdichromat aus, welche im reflektierten Lichte schwarz, im durchscheinenden Lichte, sowie beim Verreiben rot aussahen. Bei Ausführung dieses Versuches unter Zusatz von 10 ccm Eisessig resultiert ein rubinrotes Dichromat. Fügt man eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von Silbernitrat zu kochender wässriger Chromsäurelösung im Verhältnis $5\text{CrO}_3:\text{AgNO}_3$, so fallen amethystfarbige Blättchen von prachtvollem Glanze zu Boden: $2\text{NO}_3\text{Ag} + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2 + 2\text{NO}_3\text{H}$. Auch beim Versetzen von Kaliumdichromat mit der äquivalenten Menge Silbernitrat in wässriger Lösung entstand Silberdichromat als braunschwarzes Krystallpulver. — Baryumdichromat, BaCr_2O_7 , entstand beim Zusammenbringen der konz. heißen Lösung von Chromsäure und Chlorbaryum in gut ausgebildeten Krystallen, deren Aussehen und Farbe an Kaliumdichromat erinnert. — Chromate des Bleies wurden erhalten durch Eintragen von Chlorblei in kochende Chromsäurelösung; nach dem Erkalten schied sich ein Haufwerk braunroter, prismatischer Nadelchen aus, das aus einem Gemenge gleicher Molekeln Chromat und Dichromat bestand. Bleiacetat lieferte in salpetersaurer Lösung zarte, monokline Nadelchen von Bleichromat, gemengt mit wenig Dichromat. Reines doppelchromsaures Blei entstand in Gestalt eines rotbraunen Krystallmehles, als Bleiacetat mit Chromsäureanhydrid bei Gegenwart konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1740.) β

Über das Titanetrafluorid.

Von Otto Ruff und Richard Ipsen.

Die Angabe von Unverdorben, daß bei der Destillation von Titansäure mit Calciumfluorid und Schwefelsäure Titanetrafluorid in Form gelber Tröpfchen entstehe, können die Verf. nicht bestätigen. Dagegen haben sie die Darstellung des Titanfluorids auf folgenden Wegen ermöglicht: 1. Durch Einwirkung von Fluor auf Titan, 2. durch Einwirkung von Flußsäure auf Titan und 3. durch Einwirkung von Flußsäure auf Titanetrachlorid. Bei allen drei Methoden ist unerlässliche Voraussetzung der Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit, da man sonst Oxyfluoride oder gar Titansäure erhält, sowie von Glasgefäßen, da Spuren von Feuchtigkeit genügen, um eine Umsetzung des Titanetrafluorids mit dem Glase herbeizuführen. Am leichtesten erhält man das Titanetrafluorid bei der (s. oben 3) Einwirkung von völlig wasserfreier Flußsäure auf Titanetrachlorid bei 100—120°. Das Titanetrafluorid wird so als feste, weiße Masse erhalten, es schmilzt und sublimiert erst über 400°. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten ein Hydrat $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt. In wasserfreiem Alkohol löst sich das Titanetrafluorid unter Wärmeentwicklung; beim Eindunsten der Lösung über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum hinterbleibt eine dicke, nicht völlig krystallinisch erstarrende Masse, welche auf 1 Mol. TiF_4 ziemlich genau 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ enthält. Die Verf. besprechen weiter das Verhalten des Titanetrafluorids zu verschiedenen anderen Verbindungen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1777.) β

Über Vanadinocyankalium.

Von Emil Petersen.

Durch Reduktion einer essigsäuren Lösung von Vanadintrihydroxyd mittels Kaliumamalgams, Vermischen mit einer Lösung von Cyankalium und Fällen mit Alkohol hat Verf. eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{V}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Das Salz bildet braungelbe, prismatische, anscheinend tetragonale Krystalle. Es ist sehr leicht oxydierbar; in Wasser löst es sich leicht mit brauner Farbe, in Alkohol ist es nur wenig löslich. Die Verbindung stellt ein Analogon zu den bekannten, entsprechend zusammengesetzten Verbindungen von Chrom, Eisen, Mangan und Kobalt dar und ist ein neues Beispiel für die Analogie zwischen Vanadium in den niederen Oxydationsstufen und den genannten Metallen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1911.) β

Über Indiumoxyd.

Von Carl Renz.

Das gereinigte, eisenfreie Indiumoxyd ist ein strohgelbes amorphes Pulver. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen geht die gelbe Farbe in weiß über und bleibt auch beim Erkalten so. Verf. hat diese Farbänderung näher untersucht und dabei gefunden, daß folgende vier verschiedene Modifikationen des Indiumoxyds existieren: 1. Gelbes Indiumoxyd, In_2O_3 . Löslich in Säuren; Hydroxyd unlöslich in Ammoniak und in Chlorammonium. Amorph. 2. Weißes Indiumoxyd, In_2O_3 . Unlöslich in Säuren. Amorph. 3. Weißes Indiumoxyd, In_2O_3 . Löslich in Säuren; Hydroxyd löslich in Ammoniak; durch Chlorammonium gefällt. Amorph. 4. Krystallisiertes Indiumoxyd, In_2O_3 . (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1847.) β

Über die Reduktion von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol.

Von Carl Oppenheimer.

Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, daß alkalisches Pyrogallol einen beträchtlichen Teil des Stickoxydes (etwa 20 Proz.) im ganzen bindet, wahrscheinlich durch Überführung in Körper von nitritähnlicher Natur, und den Rest fast quantitativ zu Stickoxydul reduziert. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1744.) β

Neutrale und saure

Alkaliformate. Studien über die Löslichkeit der Salze. XI.

Von E. Groschuff.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage nach der Existenz saurer Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze der Ameisensäure; auch die neutralen Alkaliformate wurden einer neuen Untersuchung unterzogen. Die erhaltenen Resultate werden in folgender Weise zusammengefaßt: 1. Neutrale Formate, wasserfrei: Die Formate von Kalium, Natrium und Lithium sind sämtlich in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Das Kaliumsalz schmilzt bei 157°, das Natriumsalz bei 253°, das Lithiumsalz zersetzt sich vor dem Schmelzen; die beiden ersten sind stark hygroskopisch. 2. Hydrate: Das Lithiumformat bildet ein Monohydrat, welches sich bei 94° zersetzt. — Das Natriumformat vermag als Tri- und als Dihydrat mit den Umwandlungspunkten 17° und 25° aufzutreten. Die Existenz des angeblichen Tetrahydrates und des Monohydrates konnte nicht bestätigt werden. — Das Kaliumformat hat keine Hydrate ergeben. Die bei 18° stabilen Formen der Alkaliformate sind also einander nicht analog. 3. Saure Formate: Die Ameisensäure bildet mit dem Kalium- und dem Natriumformat saure Verbindungen, welche auf 1 Mol. Salz 1 Mol. Säure enthalten, und welche ähnlich wie die Salzhydrate als Anlagerungsprodukte aufgefaßt werden können. Sie besitzen, ebenso wie diese, Umwandlungspunkte, bei denen sie in neutrales Salz und ameisen-saure Lösung zerfallen, und zwar wandelt sich das saure Kaliumsalz bei 95°, das Natriumsalz bei 66° um. Das saure Natriumsalz zeigt eine dem Verwittern der Hydrate analoge Erscheinung. Die Existenz krystallwasserhaltiger saurer Formate ist unwahrscheinlich. 4. Löslichkeit: In Wasser wie in Ameisensäure sind die Alkaliformate sämtlich leicht löslich. Die Löslichkeit der wasserfreien Salze ordnet sich wachsend in der Reihe Li, Na, K, abweichend von den meisten anderen Alkalisalzen, also im Sinne der Anschauungsweise von Abegg und Bodländer nach der elektrischen Spannungsreihe des Metalles. 5. Dampfdruck: Der Dampfdruck der gesättigten Lösungen des Kaliumformates erreicht niemals Atmosphärendruck. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1783.) β

Über Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze. (2. und 3. Mitteilung.) Von Fritz Ephraim. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1815, 1912.)

ÜberSuperoxyde. Von S. Tanatar. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36. 1893.)

Verbindungen des vierwertigen Vanadins. I. Mitteilung: Vanadylsulfate und Vanadylsulfite. Von J. Koppel und E. C. Behrendt. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35. 154.)

Über die zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfates. Von Paul Rohland. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35. 194.)

Über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate. Von Paul Rohland. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 35. 201.)

Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxydes. Teil II. Von J. H. Kastle und A. S. Loevenhart. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29. 563.)

Untersuchungen über die Nitrite. Von Fritz Vogel. (Ztschr. anorgan. Chem. 1903. 35. 385.)

Über Verbindungen des Thoriums. Von A. Rosenheim, V. Samter und J. Davidsohn. (Ztschr. anorgan. Chem. 1903. 35. 424.)

3. Organische Chemie.

Darstellung von Harnstoff

durch Oxydation von Eiweiß mit Permanganat nach A. Jolles.

Von E. Abderhalden.

Die Angabe von A. Jolles, daß bei der Oxydation des Eiweißes mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung der Stickstoff fast quantitativ als Harnstoff erhalten wird, konnte Schulz nicht bestätigen, weshalb sich Verf. der weittragenden Bedeutung dieser Frage wegen veranlaßt sah, die Angaben von Jolles unter peinlicher Innehaltung seiner Vorschriften zu kontrollieren. Aus den Versuchen des Verf. ergibt sich, daß bei peinlicher Innehaltung der von Jolles mitgeteilten Methode Harnstoff mit Sicherheit nicht erhalten werden kann. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37. 506.) ω

Über die Nitrierung

der niedrig siedenden Fraktionen des galizischen Erdöles.

Von Romain Zaloziecki.

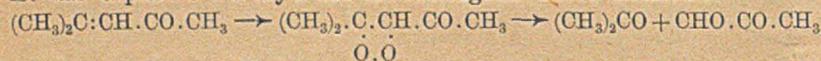
Verf. hat die festen Nitroprodukte aus den von 40—101° siedenden Fraktionen eines Erdöles von Kryg untersucht, die in 3 Gruppen geteilt wurden, entsprechend den von 2 zu 2° geschiedenen Fraktionen. Aus der 1. Gruppe (Nitroprodukte der Fraktion 40—65°) wurden drei Körper, und zwar mit den Schmelzpunkten 91°, 85° und 66—67° abgetrennt, die sich als *m*-Dinitrobenzol, Trinitroisohexan und der letzte als ein Gemisch von Dinitrobenzol und Dinitrotoluol bezw. ein mit dem ersten verunreinigtes Dinitrotoluol herausgestellt haben. Aus der 2. Gruppe (65—85°) wurde ein bei 71° C. schmelzendes 2,4-Dinitrotoluol neben viel *m*-Dinitrobenzol und der früher bereits isolierten, bei 66—67° schmelzenden Dinitroverbindung herausfraktioniert. Aus den Nitrokörpern

der 3. Gruppe (85—101°) wurde der Hauptmenge nach das bereits in der Gruppe 2 ausgeschiedene 2,4-Dinitrotoluol erhalten und daneben das bei 48° C. schmelzende 2,5-Dinitrotoluol und ein bei 39—40° schmelzendes Dinitroxylol von unbekannter Struktur. Außer diesen wurde in der niedrig siedenden Fraktion 29,5—31,5° C. eine kleine Menge eines in dünnen glänzenden langen Nadeln krystallisierenden Nitrokörpers erhalten, der nach seiner Analyse und dem bei 69,5° C. gefundenen Schmelzpunkte sich als 1,2-*o*-Dinitroxylol erwies. (Anz. Akad. Wissensch., Krakau 1903, 228.)

Über Oxydationen mittels Ozons.

Von C. Harries.

Verf. hat die Oxydation verschiedener organischer Verbindungen mittels Ozons ausgeführt; hierzu diente ein von der Firma Siemens & Halske gelieferter Apparat, in dem der Sauerstoff mit Strömen von 5000—6000 V. Spannung ozonisiert werden kann. In fast allen bisher untersuchten Fällen entstehen nur geringe Mengen von Säuren. Die Oxydation bleibt bei der Bildung auch noch so empfindlicher Aldehyde stehen. Leitet man in Mesityloxyd unter sehr guter Kühlung ozonisierten Sauerstoff ein, so wird das Ozon begierig verschluckt, man erhält schließlich ein dickes, gelbes, stechend riechendes Öl, welches nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung sich von selbst erhitzt und dann unter Feuererscheinung explodiert. Verf. nimmt an, daß in diesem peroxyartigen Körper die Verbindung: $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vorliegt. Leitet man durch über Wasser ge- $\text{O} \cdot \text{O}$ schichtetes Mesityloxyd ohne Kühlung einen langsamen Ozon-Sauerstoffstrom, so entsteht Methylglyoxal. Das Mesityloxyd erleidet also an der doppelten Bindung eine Aufspaltung unter Oxydation, wahrscheinlich ist das explosive Peroxyd das Zwischenglied dieser Reaktion:



In der gleichen Weise entstand aus Methylheptanon Lävulinaldehyd oder Pentanonal, aus Allylacetone ebenfalls Lävulinaldehyd. Hiernach kann die Oxydation mit Ozon auch als Hilfsmittel zur Bestimmung der Stellung der doppelten Bindung benutzt werden. So liefert z. B. Citral, welches gleichfalls sehr schnell oxydiert wird, nicht, wie man erwarten sollte, das Pentanonal, sondern einen anderen, sehr empfindlichen Dialdehyd oder Ketoaldehyd. Die ungesättigten Aldehyde bezw. deren Acetale lassen sich nämlich ebenso wie die Ketone oxydieren. Bei gleicher Versuchsanordnung entsteht aus Acroleinacetal ein Semiacetal des Glyoxals: $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Von ungesättigten Säuren gab bei der Behandlung mit Ozon Maleinsäure Glyoxylsäure, Fumarsäuremethylester Glyoxylsäuremethylester (der als Phenylhydrazon vom Schmp. 139° isoliert wurde), Zimtsäure Benzaldehyd und Glyoxylsäure. Auch Alkohole wurden oxydiert: Methylalkohol in 50-proz. wässriger Lösung liefert Formaldehyd, Glycerin Glyceraldehyd bezw. Dioxyacetone, Stilben liefert in Wasser langsam, aber glatt Benzaldehyd. (D. chem. Ges. Ber. 1903, 36, 1933.)^β

Über die Einwirkung

von Selencyankalium auf Verbindungen der Chloressigsäure.

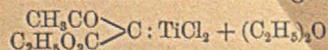
Von H. Frerichs.

Die Untersuchungen des Verf. haben ergeben, daß Verbindungen der Chloressigsäure durch Einwirkung von Selencyankalium leicht in Verbindungen der Selencyanessigsäure übergeführt werden, analog der Überführung in Verbindungen der Rhodanessigsäure durch Einwirkung von Rhodankalium. Während aber einige der letzteren von der normalen Rhodanessigsäure, andere von der Isorhodanessigsäure sich ableiten, konnte bei den Selenverbindungen ein analoger Unterschied nicht festgestellt werden. Auch konnte nicht entschieden werden, ob alle Verbindungen der Isoselencyanessigsäure oder der normalen Selencyanessigsäure angehören. Auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit kann hier nicht eingegangen werden. (Arch. Pharm. 1903, 241, 177.)

Über Verbindungen des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden.

Von Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und Ludwig Singer.

Aus Siliciumtetrachlorid und Acetylacetone wurde die unlängst von Dilthey³⁾ beschriebene Verbindung $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_3\text{Si} \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCl}$ erhalten, mit Acetessigester schöne, zu Drusen vereinigte Prismen (Schmelzpt. 96—98°) unter Zersetzung der Formel $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C} > \text{C} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}$. Titantetrachlorid liefert mit Äther die gut krystallisierende, aber unbeständige Molekularverbindung der beiden Körper, auf Zusatz von Acetylacetone entsteht daraus die in tiefroten Prismen krystallisierende Verbindung $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; mit Acetessigester wurden große rote Krystalle von der Zusammensetzung



erhalten. Bei Zusatz von Acetylacetone zu einer Lösung von Titanchlorid

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903, 27, 122, 156.

in Chloroform entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der auf die Formel $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ stimmende Zahlen liefert. — Aus Zinn-tetrachlorid wurden erhalten: mit Acetylacetone die auch von Dilthey beschriebene Verbindung $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$, mit Acetessigester die Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{SnCl}_4$ (schneeweißer, krystallinischer Niederschlag) und $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SnCl}_6$ (kleine weiße Tafeln). Antimonpentachlorid liefert: mit Acetylacetone feine, hellgelbe Nadeln von $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{SbCl}_5$, mit Benzoylacetone gelbe, luftbeständige Nadeln von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{SbCl}_5$, ferner mit Acetylacetone in Chloroformlösung gelbe prismatische Nadeln (Schmelzpt. 127°) von $(\text{SbCl}_4) \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, mit Acetessigester einen weißen, feinkrystallinischen Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{HSbCl}_6$ und (aus Chloroformlösung) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot 2\text{HSbCl}_6$ (gelbe, prismatische Krystalle). Auch von Platintetrachlorid und Acetylacetone wurde eine in purpurroten, luftbeständigen Nadeln krystallisierende Verbindung der Formel $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{PtCl}_2 \cdot \text{HCl}$ erhalten. — Borchlorid liefert mit Acetylacetone weiße, mikrokrystallinische, mit Acetessigester zu Drusen vereinigte, weißgelbe Nadeln, die beide in ihrem Äußeren vollständig den Siliciumverbindungen gleichen. (D. chem. Ges. Ber. 1903, 36, 1833.) ^β

Aromatische Citrate und Tartrate.

Von O. Anselmino.

Da Verf. aus Zitronensäure und *p*-Phenetidin, gleichgültig, welche Molekularverhältnisse er anwendete, immer nur das zweifach saure Salz, das Monophenetidincitrat erhielt, studierte er die Frage, ob das eine Eigentümlichkeit der Zitronensäure und des *p*-Phenetidins sei, oder ob alle aromatischen Basen mit mehrbasischen Oxy Säuren nur saure Salze geben. Es fand sich das durch die Versuche mit Anilin, *p*-Toluidin, Pseudocumidin, *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin auch bestätigt; sie lieferten nur saure Tartrate und zweifach saure Citrate. Basen mit aliphatisch gebundener Amidogruppe dagegen, Benzylamin und Äthylamin, gaben mit Weinsäure je nach den molekularen Verhältnissen die normal zu erwartenden sauren und neutralen Salze. (D. pharm. Ges. Ber. 1903, 13, 151.) ^s

Eine neue Art der Darstellung des Fruchtzuckers.

Von H. Rosin.

Bekannt ist, daß Dextrose durch Einwirkung fixer Alkalien leicht u. a. in Fructose übergeht. Derselbe Übergang soll auch teilweise nach den Untersuchungen des Verf. durch Säuren erfolgen und zwar 1. beim Kochen der Polysaccharide (Stärke, Dextrin, Glykogen) mit 10-proz. Salzsäure, 2. bei Erhitzen von Dextrose mit stärkeren Salzsäurelösungen, 3. selbst beim längeren Erhitzen von Dextrose und löslichen Polysacchariden mit destilliertem Wasser. Der Nachweis der Fructose erfolgte in allen Fällen mittels der Seliwanoffschen Reaktion, bei der Darstellung aus Stärke auch durch Darstellung der Methylphenylhydrazinverbindung. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. (Allgem. medicin. Zentralztg. 1903, 72, 539.) ^{sp}

Die Einwirkung

von Schwefel auf magnesiumorganische Verbindungen.

Von Henri Wuyts und G. Cosyns.

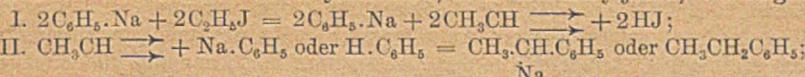
Schwefel bewirkt eine fast gänzliche Umsetzung des Magnesiumphenylbromids in einen schwefelhaltigen Komplex. Jene Komplexe sind nicht isoliert, sondern sogleich durch Wasser zersetzt worden, welches sie in Thiol und Disulfid überführt. In der aliphatischen Reihe haben die Verf. nur die Einwirkung des Schwefels auf das Magnesiumäthyljodid studiert. In der aromatischen Reihe ist diese Einwirkung eingehender studiert worden; sie hat zu einer praktischen Darstellungsweise des Thiophenols geführt: 60 g Brombenzol, 60 g wasserfreier Äther, 10 g Magnesium werden in einem 2 l-Kolben mit Rückflußkühler in Wasserstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht. Man gibt 60 g Äther hinzu, danach allmählich 15 g Schwefel. Sodann zersetzt man vorsichtig unter Kühlung den Komplex mit Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure und gibt, ohne die beiden Flüssigkeitsschichten zu trennen, 110 g Zinkpulver und nach und nach genug konzentrierte Salzsäure, um nach etwa 1-stünd. heftiger Reaktion unter häufigem Schütteln die vollständige Lösung des Zinks herbeizuführen. Die Masse wird dann mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung 4—5 mal mit einer 20-proz. Kalilauge geschüttelt. Schließlich wird das durch Salzsäure frei gemachte Thiol mittels etwas Äthers entfernt; diese Lösung wird gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert. Ausbeute 28 g. — Selen und Tellur reagieren auch auf magnesiumorganische Verbindungen, worüber die Verf. später berichten werden. (Bull. Soc. Chim. 1903, 3. Sér. 29, 689.) ^γ

Über Natriumphenyl und die Einwirkung von Natrium auf Ketone.

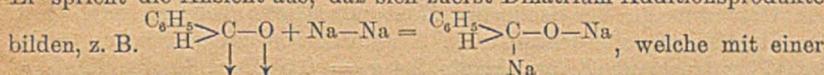
Von S. F. Acree.

Verf. hat Natriumphenyl aus Quecksilberdiphenyl und Natrium dargestellt. Es reagiert mit Alkyl-, Aryl- und Acylhaliden, mit Ketonen und anderen Reagentien derart, daß es praktisch dieselben Produkte gibt, welche sich bilden, wenn diese Reagentien in ätherischer Lösung mit Brombenzol und Natrium behandelt werden. Daraus kann geschlossen werden, daß bei jenen Reaktionen, bei denen Brombenzol und Natrium verwendet werden (Fittig-, Frey-, Kekulé-, Wurtz'sche Reaktionen), Natriumphenyl das Zwischenprodukt ist. Natriumphenyl reagiert mit

primären und sekundären Alkylhaloiden, z. B. mit Äthyljodid, wie folgt:



III. $Na.C_6H_5 + HJ \text{ oder } CH_3CHNaC_6H_5 + HJ = C_6H_6 \text{ oder } C_6H_5CH_2CH_3 + NaJ$.
 Ein Teil des Äthylidens kann auch in Äthylen durch intramolekulare Alkylierung übergehen, oder im Falle von Benzylchlorid kann sich das Phenylmethylen zum Teil zu Stilben polymerisieren. Überraschend ist es, mit welcher intensiver Heftigkeit die Wechselwirkungen des Natriumphenyls selbst mit inaktiven Substanzen, wie mit Brombenzol, stattfinden. Die Einwirkung von Natrium auf Carbonylverbindungen, wie Aldehyde, Ketone, Säurechloride und Säureester, ist von Nef diskutiert worden⁴⁾. Er spricht die Ansicht aus, daß sich zuerst Dinatrium-Additionsprodukte bilden, z. B.



in derselben Molekel oder in einer anderen vorhandenen zweiten Carbonylgruppe weiter reagieren. Verf. hat die Einwirkung von Natrium auf Benzophenon, von Natrium und Kohlendioxyd auf Benzophenon und auf die isomeren Diacetyldioxydstilbene näher untersucht. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 588.)

Zur Kenntnis der Thioharnstoffe der Phenylendiamine.

Von G. Frerichs und H. Hupka.

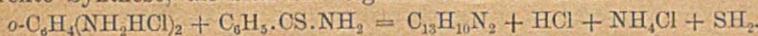
Von den 3 Phenylendiaminen lassen sich theoretisch je 4 Thioharnstoffe ableiten: 1. Aminophenylthioharnstoffe $CS < \begin{matrix} NHC_6H_4NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$; 2. Diaminodiphenylthioharnstoffe $CS < \begin{matrix} NHC_6H_4NH_2 \\ NHC_6H_4NH_2 \end{matrix}$; 3. Phenylthioharnstoffe $CS < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_6H_4$; 4. Phenylendithioharnstoffe $\begin{matrix} NH_2CSNH \\ NH_2CSNH \end{matrix} > C_6H_4$.

Von diesen waren Angehörige der ersten Klasse bisher nicht bekannt. Die Verf. haben nun gefunden, daß sich die Aminophenylthioharnstoffe sehr leicht bilden bei der Einwirkung von Rhodankalium auf die Phenylendiaminchlorhydrate bei längerem Kochen einer Lösung von 1 Mol. Phenylendiaminchlorhydrat mit 1 Mol. Rhodankalium. Sie stellten so *p*-, *o*- und *m*-Aminophenylthioharnstoff aus den betr. Chlorhydraten von *p*-, *o*- und *m*-Phenylendiamin dar. (Arch. Pharm. 1903. 241, 161.)

Über eine neue direkte Synthese des α -Phenylbenzimidazols.

Von Bronislas Pawlewski.

Verf. erhält das α -Phenylbenzimidazol $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.C_6H_5$ durch direkte Synthese, die sich auf folgende Reaktion stützt:



Wenn man einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre ein Gemisch aus molekularen Teilen von *o*-Phenylendiamin und Thiobenzamid auf 240 bis 250° erhitzt, so erhält man das α -Phenylbenzimidazol $C_{13}H_{10}N_2$ in fast theoretischer Ausbeute. Es bildet weiße Nadeln und Plättchen, die bei 290—292° schmelzen. Nach Hübner, Hinsberg und Koller schmilzt die Substanz bei 280°. (Anz. Akad. Wissensch., Krakau 1903, 227.)

Untersuchungen in der Pyrazolreihe.

Von Ludwig Knorr.

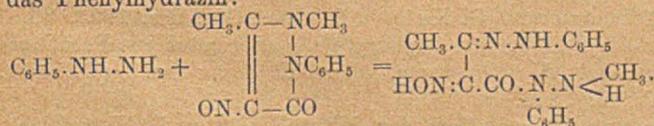
(Dritte Abhandlung.)

Beiträge zur Kenntnis des Antipyrins.

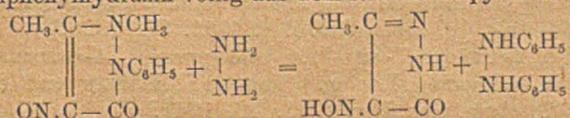
I. Über das Verhalten des Nitrosoantipyrins gegen Hydrazine.

Von Ludwig Knorr und Fritz Müller.

Die Verf. haben mit Rücksicht auf die neuerdings durch Michaelis⁵⁾ angeregte Diskussion über die Konstitution des Antipyrins die Untersuchung jener Verbindung vom Schmp. 210° weitergeführt, welche nach Knorr und Geuther durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosoantipyrin entsteht⁶⁾. Sie besitzt die Formel $C_{17}H_{19}N_5O_2$, entsteht also nach der Gleichung: $C_6H_5N_2 + C_{11}H_{11}N_3O_2 = C_{17}H_{19}N_5O_2$. Der Vergleich mit den Azohydroxyamiden Bambergers einerseits, mit dem Phenylhydrazon des Isonitrosoacetessiganilides (Knorr und Reuter, 1894) andererseits ließ die Substanz schließlich mit Sicherheit als das Phenylhydrazon des Isonitrosoacetessigsäuremethylphenylhydrazides erkennen. Die Entstehung dieser Substanz erklärt sich also durch eine intramolekulare Verdrängung des sekundären Hydrazins vom 3-Kohlenstoff durch das Phenylhydrazin:



Bei dem Versuche, das analoge Produkt durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrosoantipyrin zu gewinnen, resultierte das Isonitroso-3-methylpyrazol von Curtius und Jay. Das Hydrazin vermag also das Methylphenylhydrazin völlig aus dem Nitrosoantipyrin zu verdrängen:



⁴⁾ Lieb. Ann. Chem. 1899. 308, 283. ⁵⁾ Lieb. Ann. Chem. 1901. 320, 45.
⁶⁾ Th. Geuther, Dissertation Jena 1899.

II. Über die Konstitution des Antipyrins.

Von Ludwig Knorr.

Nach dem Verf. ist es auf keinen Fall zulässig, etwa mit Michaelis das Antipyrin als Phenolbetaïn, das Chinon dagegen entsprechend dem jetzt wohl allgemeinen Gebrauche als Diketon zu formulieren. Die Erfahrungen des Verf. sprechen zu Gunsten der bekannten Antipyrin-formel mit der Gruppe —N.CO—. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 328, 62, 78.)

Zur Kenntnis der Synthese von Triazolen mittels Natriums u. Nitrile.

Von R. von Walther und E. Krumbiegel.

Während die Umsetzung von Phenylhydrazin, Benzonitril und Natrium sehr befriedigend verläuft, zeigt die Reaktion desselben Hydrazins mit einigen anderen aromatischen Nitrilen, daß in diesen vorhandene Substituenten teilweise einen recht stark hemmenden Einfluß auf den Verlauf des Prozesses ausüben. Gegenüber Benzonitril erwiesen sich α - und β -Naphthonitril bedeutend indifferentere und von diesen wieder das erstere in größerem Maße als letzteres. Auch schon die Tolunitrile fallen gegenüber dem Benzonitril beträchtlich ab, doch kommt das *p*-Tolunitril dem Benzonitril an Umsetzungsfähigkeit noch nahe. Aber auch Substitutionen beim Phenylhydrazin rufen einen bemerkenswerten Einfluß auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes und auf die Ausbeuten hervor. Es scheint, daß durch den Eintritt von Methylgruppen fortschreitend von der ortho- zur para-Stellung und durch denjenigen von Chlor in umgekehrter Progression das Phenylhydrazin an Kondensationsfähigkeit verliert, und daß die Gegenwart einer Nitrogruppe dieselbe vollständig vernichtet. Ferner wurde festgestellt, daß *o*-Tolunitril im Gegensatz zur para-Verbindung und, noch wesentlich ausgeprägter, die isomeren Chlorbenzonitrile dem Benzonitril an Reaktionsfähigkeit gegenüber Hydrazinen nachstehen, und daß *m*-Nitrobenzonitril sich mit Phenylhydrazin nicht mehr oder nur äußerst träge verbindet. Bei der Mehrzahl der durchgeführten Ansätze wurde das Auftreten von Nebenprodukten beobachtet, welche aus der benzolischen Lösung der Komponenten während der Einwirkung des Natriums als hellfarbiger Schlamm abgeschieden und als Gemische von Cyannatrium mit in Wasser schwer löslichen organischen Substanzen erkannt wurden. So wurden beispielsweise aus *p*-Tolylhydrazin und Benzonitril Toluol und Benzamid, aus *m*-Xyllylhydrazin und *p*-Tolunitril *m*-Xylol und *p*-Tolylamid, aus Chlorphenylhydrazin und Chlorbenzonitril Chlorbenzol und Chlorbenzamid erhalten. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 481.)

Über einige

Additionsprodukte des Chinons mit Pyridin- und Chinolinsalzen.

Von G. Ortoleva.

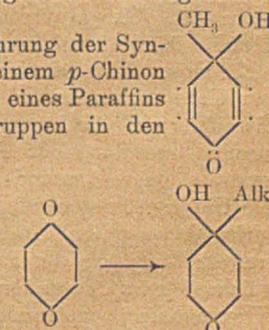
Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure bzw. Salpetersäure auf eine Mischung von Chinon und Pyridin oder durch Einwirkung von gepulvertem Jod auf eine gelinde erwärmte alkoholische Lösung von Hydrochinon und Chinolin wurden folgende Körper dargestellt: $C_6H_4O_2.C_5H_5N.3HF$, gelbe, in kochendem Wasser lösliche, in Alkohol wenig lösliche, in Äther unlösliche Blättchen, die bei 240—242° schmelzen; $C_6H_4O_2.C_5H_5N.HNO_3$, gelbe, harte, in warmem Wasser lösliche, in Chloroform, Benzol und Äther unlösliche Nadeln, die bei 212—214° schmelzen; $C_6H_4O_2.C_9H_7N.HJ.H_2O$, gelbe, in warmem Wasser und Alkohol lösliche, in Äther unlösliche, bei 223—225° schmelzende Nadeln; $C_6H_4O_2.C_9H_7N.HCl$, gelbe, bei 144—146° schmelzende Nadeln. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 164.)

Synthese der Chinole. (Vorläufige Mitteilung.)

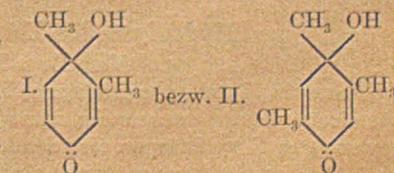
Von Eug. Bamberger und Louis Blangey.

Die Verf. haben versucht, für die früher aufgestellte und begründete Strukturformel der Chinole:

eine synthetische Probe anzustellen. Die Ausführung der Synthese ergab sich von selbst: man hatte von einem *p*-Chinon auszugehen und durch Anlagerung der Elemente eines Paraffins (Wasserstoff + Alkyl) eine seiner Carbonylgruppen in den Atomkomplex $C < \begin{matrix} OH \\ Alk \end{matrix}$ zu verwandeln:



Die Verf. benutzten als Paraffin das Methan, und zwar in Form seines Jodomagnesiumsalzes $CH_3.MgJ$; als Chinone kamen nacheinander Benzochinon, Toluchinon und *p*-Xylochinon zur Verwendung. Die Versuche mit Benzochinon hatten nicht den gewünschten Erfolg; die Homologen dagegen ließen sich unter Benutzung des Grignardschen Reagens in die Chinole:



überführen. Beide waren bisher unbekannt. — Die Hoffnung der Verf., daß sich die Synthese der Chinole aus Chinonen und Paraffinsalzen zu einer Methode der Chinoldarstellung ausbilden lassen würde, ist nicht in Erfüllung gegangen, denn die Ausbeute an Chinolen ist ganz außerordentlich gering. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1625.)

Chinolinsynthese aus Dinitrilen.

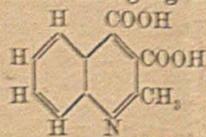
Von R. von Walther.

Die Dinitrile von der Struktur $RC(NH)CH_2CN$, deren Reaktionsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen hin eine bemerkenswerte große ist, lassen sich mit der *o*-Amidobenzoylameisensäure zu Cyaniden von Chinolincarbon-säuren kondensieren. Die zur Synthese der α -Methyl- β -cyaninchoninsäure

nötige *o*-Amidobenzoylameisensäure erhält man durch Aufspaltung von Isatin mit der berechneten Menge Atznatron in verdünnter Lösung. Man nehme z. B. 9 g Isatin und führe es mit 2,5 g reinem Atznatron in 150 ccm Wasser in isatinsaures Natrium über. Hierauf füge man 5 g reines Diacetonitril hinzu. Die Kondensation der beiden

Komponenten vollzieht sich bei 4–5-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei Ammoniak entbunden wird. Die erkaltete und filtrierte Lösung ergibt auf Zusatz von Mineralsäure eine Fällung, die ein lichtbraun gefärbtes Krystallpulver vorstellt. Die so erhaltene α -Methyl- β -cyaninchoninsäure (β -Cyananiluvitoninsäure) bildet weiße Blättchen oder auch durchsichtige Tafeln vom Schmelzp. 238° (unter Zersetzung). Die Säure spaltet beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab unter Übergang in das α -Methyl- β -cyanincholin. Die Verseifung der Cyangruppe der α -Methyl- β -cyaninchoninsäure geht auch beim Kochen mit Alkalien nur sehr langsam von statten unter Übergang in die α -Methylcholin- β,γ -dicarbonsäure

Das α -Methyl- β -cyanincholin gibt bei der Verseifung mit Alkalilösung β -Chinaldicarbonsäure, und diese gibt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlensäure ab und geht in Chinaldin über. Anders verhält sich die Kondensation von Diacetonitril mit Isatin bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 504.) δ



Über Phellandren.

Von F. W. Semmler.

Wie Verf. in vorliegender Arbeit zeigt, besteht das Rohphellandren des Eukalyptusöles aus zwei Phellandrenen, hauptsächlich aus dem Normal-Phellandren von der Konstitution: und (in geringerer Menge) dem Pseudo-Phellandren, dem die Konstitution:

zukommt; beide enthalten je 2 doppelte Bindungen. Auch hier zeigte es sich wieder, daß neben dem Normal-Terpen fast stets als Begleiter die Pseudoform vorkommt. Beide Phellandrene geben bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol dasselbe Dihydro-phellandren:

Bei der Aboxydation mit Kaliumpermanganat unter guter Kühlung erhält man quantitativ 2 α -Oxysäuren, welche, mit Bleisuperoxyd weiter oxydiert, aktive Isopropyl-bernsteinsäure und α -Isopropylglutarsäure liefern. Dem Normal-, wie dem Pseudo-Phellandren entspricht ein Nitrit. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1749.) β

Hydrolyse des Edestins.

Von Emil Abderhalden.

Es war im Anschluß an die vorliegenden Arbeiten über die Hydrolyse tierischer Eiweißstoffe durch Salzsäure von hohem Interesse, pflanzliche Eiweißstoffe nach ein und derselben Methode abzuspalten. Als Ausgangsmaterial wurde das Edestin, der Haupteiweißbestandteil des Hanfsamens, gewählt. Erhalten wurden, auf 100 g Edestin berechnet, folgende Spaltungsprodukte: Glykokoll 3,8, Alanin 3,6, Leucin 20,9, α -Pyrrolidincarbon-säure 1,7, Phenylalanin 2,4, Glutaminsäure 6,3, Asparaginsäure 4,5, Cystin 0,25, Serin 0,33, Oxy- α -pyrrolidincarbon-säure 2,0, Tyrosin 2,13, Lysin 1,00, Histidin 1,10, Arginin 11,7 Proz., Tryptophan vorhanden; insgesamt 61,71 Proz. Von Leucinimid wurden im ganzen 1,8 Proz. erhalten. Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, daß die drei untersuchten Eiweißkörper, Oxyhämoglobin, Serumalbumin und Edestin, sehr ähnlich zusammengesetzt sind. Die Hauptmenge bildet das Leucin; sehr interessant ist das bedeutende Überwiegen des Phenylalanins über das Tyrosin. Die Untersuchungen zeigen ferner, daß Alanin, α -Pyrrolidincarbon-säure, Serin, Oxy- α -pyrrolidincarbon-säure und Tryptophan ganz allgemein verbreitete Komplexe der Proteinmolekel sind. Edestin und Oxyhämoglobin weichen ganz besonders in den Mengenverhältnissen der einzelnen „Hexonbasen“ voneinander ab. Im Oxyhämoglobin wiegt das Histidin vor, im Edestin das Arginin. Oxyhämoglobin, bzw. Globin und Serumalbumin stehen einander sehr nahe. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 499.) ω

Hydrolyse des Zeins durch Salzsäure.

Von Leo Langstein.

Sowohl durch physikalische Eigenschaften, als auch durch seine chemische Zusammensetzung nimmt das Zein, ein aus dem Maiskorn gewonnener Eiweißkörper, eine Sonderstellung unter den Proteinstoffen ein. Da Untersuchungen, welche sich mit dem Studium der am Aufbau desselben beteiligten Aminosäuren befassen, bisher nicht angestellt worden sind, erschien es angezeigt, die totale Hydrolyse des Zeins mit der neuen,

von E. Fischer ausgearbeiteten Methode für die Isolierung der Aminosäuren, der fraktionierten Destillation ihrer Ester, vorzunehmen. Durch diese konnte gleichzeitig ein Anhaltspunkt dafür gewonnen werden, ob tief greifende Unterschiede in der Konstitution tierischer und pflanzlicher Eiweißstoffe bestehen. Es gelang mit Hilfe der Estermethode, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin und Pyrrolidincarbon-säure zu isolieren und außerdem die Anwesenheit von Amino-valeriansäure wahrscheinlich zu machen. Glykokoll konnte nicht gefunden werden. Da Kossel und Kutscher Arginin und Histidin nachgewiesen haben und auch auf die Anwesenheit von Tyrosin und einer Kohlenhydratgruppe zu schließen ist, so ist erwiesen, daß diese pflanzliche Eiweißmolekel nicht weniger kompliziert zusammengesetzt ist als die bisher nach der neuen Methode hydrolysierten tierischen Eiweißkörper. Die Gesamtmenge der isolierten Monoaminosäuren betrug, wenn von der nicht genügend identifizierten Aminovaleriansäure abgesehen wird, für 471 g trockenen Zeins: Alanin 2,4 g = 0,5 Proz., Leucin 53 g = 11,25 Proz., α -Pyrrolidincarbon-säure 7 g = 1,49 Proz., Phenylalanin 32,8 g = 6,96 Proz., Glutaminsäure 55,5 g = 11,78 Proz., Asparaginsäure 4,9 g = 1,04 Proz.; insgesamt 155,6 g = 32,02 Proz. Die Menge der Glutaminsäure und des Phenylalanins erscheint besonders hoch; es ist noch kein Eiweißkörper bekannt, der einen größeren Gehalt an Phenylalanin aufweist. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 508.) ω

Über Hippursäurenitril, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CN$, und einige substituierte Hippursäurenitrile. Von August Klages und O. Haack. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1646.)

Über partielle Razemie. Von A. Ladenburg und O. Bobertag. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1649.)

Über Pyrophthalon und seine Derivate. Von Hermann von Huber. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1653.)

Über die Kondensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden. Von Karl Loew. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1666.)

Über die Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie auf Rhodan- und cyansaures Kalium. Von Gustav Haltpaap. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1672.)

Über die Kondensation des $\alpha\alpha'$ -Lutidins mit Aldehyden. Von Fritz Werner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1683.)

Studien über Phenoläther. (II. Mitteil.) Von H. Thoms. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1714.)

Über Indanthren. (II. Mitteilung.) Von Felix Kaufler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1721.)

Neuere Versuche über Camphocarbon-säure. (VII. Mitteilung.) Von J. W. Brühl. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1722.)

Abkömmlinge des β -Naphthalin-Indigos. Von H. Wichelhaus. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1736.)

Über Cyklamin. Von Fr. Plzák. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1761.)

Zur Formel des Trimethyläthylennitrosits, -Nitrosates und Nitroschlorides. Von Jul. Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1765.)

Über das Monobromtrimethyläthylennitrosat [2-Methyl-3-brom-3-nitrosobutanol-(2)-nitrat]. Von Julius Schmidt und Percy C. Austin. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1768.)

Über die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Tetramethyläthylenn. Von Julius Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1775.)

Zur Kenntnis des Acetyltrimethylens. Von C. Harries. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1795.)

Über die Verwendung von Permanganaten als Oxydationsmittel. Von F. Ullmann und J. B. Uzbachian. Auch hierüber ist schon Mitteilung erfolgt⁸⁾. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1797.)

Über einige Naphthophenoxazinderivate. Von Otto Fischer und Eduard Hepp. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1807.)

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure. Von Emil Uhlfelder. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1824.)

Weitere Mitteilungen über Epinephrin. Von John J. Abel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1839.)

Über Silberammoniakbasen und Silbercyanwasserstoffsäure. Von H. Euler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1854.)

Über zyklische Ketone aus Chloroform und Phenolen. [3. Mitteil.] Von K. Auwers und G. Keil. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1861.)

Über die Bildung von Diphenylmethanderivaten aus Pseudophenolen und verwandten Verbindungen. Von K. Auwers. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1878.)

Über die Konstitution der Nitrophenole und Nitraniline. Von R. Hirsch. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1898.)

Über einige Derivate des Pyrimidins. Von Alfred Byk. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1915.)

Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Chromchloridhydrat. Von P. Pfeiffer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1926.)

Über die 2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure und das aus ihr entstehende α -Lacton. Von Carl Bülow und Hermann Wagner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1941.)

7) Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 280.

8) Chem.-Ztg. 1903. 27, 522.

Über die Einwirkung von Aminen auf Derivate des Trinitro-*p*-toluidins. Von A. Sommer. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 513.)

Über Thujen. Von J. Kondakow und V. Skworzow. (Journ. prakt. Chem. 1903. 67, 573.)

Einige Reaktionen des Pinakolins und des Pinakons. Von G. Denigès. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 597.)

Über die Salpetersäureäther von Alkoholsäuren. Von H. Duval. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 601.)

Über die Einwirkung von Wismutoxydhydrat auf die isomeren Säuren der Gallussäure und seine Verbindung mit der Pyrogallolcarbon-säure. Von Paul Thibault. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 25, 680.)

p-Aminobenzonitril. Von M. T. Bogert und L. Kohnstamm. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 478.)

Über die molekulare Umlagerung der Thiocyanacetanilide in labile Pseudothiohydantoine und über die molekulare Umlagerung der letzteren in beständige Isomere. Von Treat Baldwin Johnson. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 483.)

Eine Untersuchung von Seifenlösungen. Von H. W. Hillyer. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 524.)

Über die Oxydation des Trimethyluracils. Von Robert Behrendt und Ludwig Fricke. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 253.)

Über Derivate des *m*-Jodtoluols mit mehrwertigem Jod. Von C. Willgerodt und Th. Umbach. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 269.)

Über Derivate des *p*-Äthyljodbenzols mit mehrwertigem Jod. Von C. Willgerodt und W. Bergdolt. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 286.)

Über Derivate des *p*-Propyljodbenzols mit mehrwertigem Jod. Von C. Willgerodt und P. Sckerl. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 301.)

Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (11. Mitteilung.) Von Wilhelm Zopf. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 317.)

Über das Hydantoin und Isomeren bei den Methylhydantoinen. Von C. Harries und M. Weiß. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 327, 355.)

Über Teer-Styrole. Von J. Boes. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 337.)

Über die Konstitution des Apiols. Von H. Thoms. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 370.)

4. Analytische Chemie.

Quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen.

Von W. Nernst und E. H. Riesenfeld.

Nernst hat eine Wage konstruiert, die es gestattet, sehr kleine Substanzmengen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 Proz. abzuwägen; hierüber wurde bereits gelegentlich einer anderen Arbeit von Nernst berichtet⁹⁾. Diese Wage haben die Verf. nun benutzt, um quantitative Analysen mit sehr kleinen Substanzmengen auszuführen. Sie berichten in vorliegender Arbeit über die Bestimmung des Kohlen-säuregehaltes von reinem isländischen Doppelspat, über Bestimmung der Atomgewichte seltener Erden, sowie über Ermittlung des Glüh-verlustes und Wassergehaltes, wozu sich die neue Wage ganz besonders eignet. Aus den mitgeteilten Beispielen geht jedenfalls hervor, daß man im stande ist, an Substanzmengen von 1—2 mg und weniger quantitative Gewichtsanalysen mit einer für viele praktische Zwecke durchaus hinreichenden Genauigkeit auszuführen. Abgesehen von der hierdurch gewonnenen großen Zeitersparnis dürfte die Methode in allen denjenigen Fällen von besonderem Werte sein, in denen, wie beim Arbeiten mit seltenen Erden oder radioaktiven Substanzen, häufig nur kleine Quantitäten zur Verfügung stehen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2086.) β

Verwendung des Bleidioxides in der Analyse.

Von St. Bogdan.

Verf. hat festgestellt, daß eine wässrige Schwefelwasserstofflösung durch Bleidioxidpulver in der Kälte unter Bildung von Bleisulfid zersetzt wird. Er hat sich dieser Reaktion bedient, um eine alkoholische Lösung von Spuren Schwefelwasserstoff zu befreien, der sich darin als Verunreinigung vorfand. Die Reaktion ist mit Metallsulfiden, besonders mit Ammoniumsulfid lebhafter; bei letzterem tritt stets starke Wärme-entwicklung ein. Auf diesen Beobachtungen beruht die Methode, welche Verf. für die Zersetzung von Ammoniumsulfid vorschlägt, das sich nach der Fällung der Metalle als Metallsulfide in der Lösung im Überschuf vorfindet. Die Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $2\text{NH}_4\text{SH} + \text{PbO}_2 = \text{PbS} + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{S}$. Die Erdalkalibasen, auf welche das Filtrat nach der Fällung der Metalle mit Schwefelwasserstoff weiter zu prüfen ist, werden durch den unlöslichen Rückstand (Bleisulfid, Bleidioxid und Schwefel) nicht mitniedrigerissen, und das Filtrat enthält kein Blei. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 594.) γ

Das Leuchtgas als analytische Fehlerquelle.

Von A. Beythien.

Nach den Mitteilungen des Verf. sind die organischen Schwefelverbindungen des Leuchtgases vielfach die Ursache von Analysefehlern, welche man besonders bei der Bestimmung der Alkalinität von Pflanzen-

aschen, also auch bei der Untersuchung von Fruchtsäften, sowie bei der Bestimmung von schwefliger und Schwefelsäure beobachtet. Für diesen Zweck empfiehlt es sich daher, das Leuchtgas durch Alkohol zu ersetzen und den von Barthel in den Handel gebrachten Spiritusbrenner „Pallad“ zu verwenden. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1903. 6, 497.) *st*

Über die Anwendung einiger Anhydride und Chloranhydride in der Alkalimetrie.

Von B. Oddo.

Für die Alkalibestimmungen werden vom Verf. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Phosphoroychlorid, Sulfurylchlorid anstatt der Oxalsäure vorgeschlagen. Der Vorteil wäre nach dem Verf. der, daß diese Substanzen rein erhalten werden können. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 169.) ζ

Die Anwendbarkeit der Schlösingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen.

Von P. Liechti und E. Ritter.

Aus den eingehenden Untersuchungen der Verf., welche bekannte Mengen Kaliumnitrat bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, von Erde, Harnstoff, Harn und von Jauche verwendeten, ergibt sich, daß die Schlösingsche Methode zur Bestimmung von Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen in vorzüglicher Weise brauchbar ist. Als Sperrflüssigkeit darf jedoch weder Natronlauge, noch eine 1-proz. Jodkaliumlösung, sondern nur Quecksilber verwendet werden. Die Analysenresultate zeigten gute Übereinstimmung, gleichgültig ob das gebildete Stickoxyd als solches gemessen oder in Salpetersäure übergeführt und titrimetrisch ermittelt wurde. Im allgemeinen fielen die Resultate bei der gasvolumetrischen Bestimmung etwas höher aus. Die Spur, d. h. etwa 0,1 ccm Gas, welche von dem erhaltenen Stickoxyd selbst bei reinen Nitratlösungen durch die alkalische Lösung von Natriumsulfid nicht absorbiert wird, ist ohne Einfluß auf das Resultat. Nach den Mitteilungen der Verf. konnte sogar 1 mg Nitratstickstoff nach obigem Verfahren im Boden bestimmt werden. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 205.) *st*

Eigenschaften des Phenolphthaleins in Gegenwart von Alkalibicarbonaten und -carbonaten.

Von Giraud.

Verf. hat festgestellt, daß er bei einer Natriumcarbonatlösung, welche auf 10 ccm 10,7 ccm molekulare Schwefelsäure in Gegenwart von Tropäolin bei der Titration brauchte, in Gegenwart von Phenolphthalein nur 5,35 ccm nötig hatte. Ein anderer, mit 53 g chemisch reinem und wasserfreiem Natriumcarbonat ausgeführter Versuch, bei welchem in Gegenwart von Tropäolin folglich 50 ccm molekulare Säure zur Titration gebraucht wurden, verlangte mit Phenolphthalein nur 25 ccm. In eine mit Phthalein rot gefärbte Natriumcarbonatlösung ließ Verf. einen Strom vorher gewaschene Kohlensäure einströmen; nach Verlauf einer gewissen Zeit war die Flüssigkeit entfärbt. Verf. hat denselben Versuch mit Natriumbicarbonat ausgeführt, welches Spuren von Carbonat enthielt, die Entfärbung war nach einigen Augenblicken vollständig da. Dies beweist also, daß das Phthalein in Gegenwart von Alkalicarbonaten sich rötet und bei Anwesenheit der entsprechenden Bicarbonate sich entfärbt. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 594.) η

Über die quantitative Bestimmung von Ammoniak in Harn.

Von Philip Shaffer.

Verf. hat die in der Literatur besser bekannten Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn auf ihre Genauigkeit bezw. Fehler geprüft und zu verbessern versucht. So ist 1. die Schlösingsche Methode¹⁰⁾, wie sie in den Handbüchern beschrieben und allgemein benutzt wird, unzuverlässig, und ihre Resultate sind gewöhnlich ungenau. Die Methode hängt von gewissen Bedingungen ab, welche von früheren Autoren gänzlich unbeachtet geblieben sind. Durch Erfüllung jener Bedingungen können für klinische Zwecke genügende Resultate erhalten werden. 2. Die Methoden durch Vakuumdestillation, wie sie von Wurster¹¹⁾, Nencki und Zaleski¹²⁾ und Söldner¹³⁾ beschrieben worden sind, können genaue Resultate geben, aber infolge von Schwierigkeiten für die praktische Ausführung sind einfachere Methoden vorzuziehen. 3. Die von Folin 1901 veröffentlichte Methode¹⁴⁾ ist ungenau. 4. Die neue Methode von Folin gibt genaue und zuverlässige Resultate. 5. Die alte, aber unbekannt Methode von Boussingault ist ebenso genau wie die anderen Vakuumdestillationsmethoden und weniger mühsam. 6. Bei Verwendung der vom Verf. vorgeschlagenen Modifikationen ist die Boussingaultsche Methode rasch ausführbar und frei von jeder Schwierigkeit; ihre Resultate sind genau. 7. Für wissenschaftliche und sorgfältige Arbeit sollte die neue Folin'sche Methode oder die modifizierte Vakuummethode benutzt werden. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus Amer. Journ. Physiology 1903. 8, 330.) *c*

¹⁰⁾ Ann. Chim. Phys. 1851. 31, 153.

¹¹⁾ Centralbl. Physiol. 1887. 1, 485.

¹²⁾ Arch. experiment. Pathol. u. Pharmacol. 1895. 36, 385.

¹³⁾ Ztschr. Biol. 1899. 38, 236.

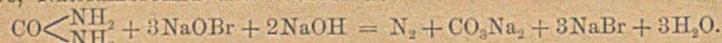
¹⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 1901. 32, 515.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 621.

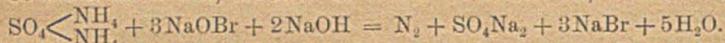
Über die vollkommene Zersetzung des Harnstoffs und von Ammoniumsalzen mittels naszierenden Natriumhypobromites in alkalischer Flüssigkeit.

Von Octave Le Comte.

Harnstoff, welcher mit einem Überschuß von Natriumhypobromit zusammengebracht wird, zersetzt sich hierbei und gibt Stickstoff, Kohlensäure, Natriumbromid und Wasser ab:



Natriumhypobromit reagiert auch auf Ammoniumsalze und macht 98 bis 99 Proz. Stickstoff, welcher in diesen enthalten ist, frei:



Verf. arbeitet bei der Bestimmung des Harnstoffs in einem Harne wie folgt: In ein Yvonsches Ureometer bringt man nacheinander: 1. 2 ccm geklärten Harn (1:2); 2. 4 ccm einer Alkalilösung aus 20 g Ätznatron und 100 g destilliertem Wasser und nach dem Schütteln 4 ccm einer Brombromidlösung (5 ccm Brom, 10 g Natriumbromid, 100 g destilliertes Wasser). Das Brom gibt in Gegenwart des Natrons Hypobromit, welches in statu nascendi auf den stark alkalisch gemachten Harnstoff einwirkt. Nach 5 Min. wird die Gasentwicklung langsam. Man schüttelt dann und wäscht nach etwa $\frac{1}{4}$ Std. den Gasraum des Ureometers und stellt dasselbe in ein Becherglas von 1 l Inhalt, das mit Wasser voll gefüllt ist. Man läßt 10 Min. stehen und stellt die Niveaux fest, indem man das Ureometer hebt, und liest das Volumen V des entwickelten Stickstoffs ab, bei der Temperatur t^0 , abgelesen an dem in das Wasser eintauchenden Thermometer. Wenn H den Luftdruck am Ende des Versuches und f die Spannung des Wasserdampfes bei t^0 ist, so ergibt sich das entwickelte Volumen Stickstoff bei 0^0 und 760 mm zu $V_0 = \frac{V_t(H-f)}{(1+0,003665t)760}$. Da 1 g Harnstoff 371,2 ccm trockenen Stickstoff bei 0^0 und 760 mm in sich schließt, so ist die Menge Harnstoff U für 1000 ccm Harn: $U = \frac{V_t(H-f)1000}{(1+0,003665t)760 \cdot 371,2}$. Um Ammoniumsalze mittels naszierenden Natriumhypobromites in alkalischer Flüssigkeit zu bestimmen, neutralisiert man diese zuerst, macht hierauf, wie oben angegeben, alkalisch und führt die Bestimmung wie bei Harnstoff zu Ende. (*Journ. Pharm. Chim.* 1903. 6. Sér. 17, 471.) γ

Notiz über ein Verfahren zur Trennung von Gold und Platin.

Von Richard Willstätter.

Während Goldchlorid sich in Äther leicht löst, ist Platinchlorid darin unlöslich. Man kann nach des Verf. Beobachtung Goldchlorid aus wässriger, auch aus stark salzsaurer Lösung leicht und vollständig ausäthern, und man kann so auf das verschiedene Verhalten von Gold- und Platinchlorid eine Methode der quantitativen Trennung gründen. Die Extraktion von Goldchlorid durch Äther erlaubt auch, mit größter Leichtigkeit aus goldchlorwasserstoffsäuren Salzen von Basen die Chlorhydrate rein zu isolieren. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1830.) β

Zur Prüfung des Gefrierpunktes fetter Öle.

Von D. Holde.

Im Jahre 1895 war gezeigt worden, daß paraffinhaltige Petroleumproben verschiedene Konsistenz in der Kälte zeigen, je nachdem sie im frischen Zustande unmittelbar auf ihren Gefrierpunkt abgekühlt waren oder diese Abkühlung erst erfolgt, wenn die Proben vorher auf einen etwas höher liegenden Kältegrad einige Zeit gebracht waren, bei dem sie zwar schon feste Abscheidungen zeigten, aber im übrigen noch fließend waren. Ein in frischem Zustande auf -12^0 C. abgekühltes Petroleum war bei dieser Temperatur in seiner Gesamtmasse nichtfließend. Eine andere, vorher auf -10^0 C. 1 Std. lang abgekühlte Probe des gleichen Petroleums, die bei -10^0 C. krystallinische Abscheidungen zeigte, aber noch fließend war, zeigte bei der nachfolgenden Abkühlung auf -12^0 C. bedeutend stärkere Abscheidungen als bei -10^0 C., blieb jedoch zum großen Teile noch fließend. Eine ähnliche Beobachtung wurde kürzlich bei der Untersuchung eines Gemisches von Knochenöl und Rüböl gemacht. Beim Petroleum dürften die eigentümlichen Erstarrungsverhältnisse darauf zurückzuführen sein, daß das bei schneller Abkühlung auf den Gefrierpunkt (-12^0 C.) sich ausscheidende Paraffin nicht Gelegenheit hat, so reichlich zu Boden zu fallen wie bei der langsam abgestuften Abkühlung. Infolgedessen durchsetzt das Paraffin in ersterem Falle beim scheinbaren Gefriergrade (-12^0 C.) die ganze Petroleummasse derart, daß die Probe nichtfließend erscheint. Bei langsam abgestufter Abkühlung zeigt der Augenschein, daß bei -12^0 C. der größte Teil des Paraffins zu Boden gesunken ist, und die an der Oberfläche verbliebenen flüssigen Anteile bewirken, daß ein Teil der Masse beim Neigen des Probeglasses noch flüssig erscheint. (*Mitteil. kgl. techn. Versuchsanst., Berlin* 1903. 21, 57.) δ

Untersuchung von Wollöleinen und gefärbten Ölen.

Von J. Marcusson.

1. Wollöleine. Beim Destillieren des Wollfettes mit überhitztem Wasserdampf erhält man ein Destillat, das durch Pressen in der Kälte in einen festen Anteil, das Wollstearin, und einen flüssigen, das Woll-

olein, zerlegt wird. Letzteres findet seine Hauptverwendung zum Einfetten von Wollgarnen vor dem Verspinnen. Verf. erhielt zwei Öle, um zu prüfen, inwieweit die Öle verseifbar seien, ferner ob Mineralöl, Harzöl, Harz oder dergl. minderwertige Stoffe zugegen wären. Verf. wies durch die Hager-Salkowskische Reaktion und durch die Liebermannsche Reaktion die Gegenwart von Wollfettalkoholen nach. In Probe 2 wurden 18 Proz. Kolophonium nach D. Holdes Verfahren aufgefunden. Die in beiden Proben vorhandenen Fettsäuren konnten als Wollöleinfettsäuren angesprochen werden. Die Frage, ob die aus den eingesandten Öleinen abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe lediglich bei der Destillation des Wollfettes entstanden waren oder teilweise als Mineralöle absichtlich zugesetzt wurden, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Die beim Kochen der unverseifbaren Anteile mit Essigsäureanhydrid in Lösung gegangenen Wollfettalkohole wurden nach Abtreiben des Lösungsmittels durch Verseifen usw. abgeschieden und stellten braune, zähe, kaum bewegliche, nicht fluoreszierende Flüssigkeiten dar, welche die charakteristischen Reaktionen der Wollfettalkohole gaben. Außer den angeführten Bestandteilen wurden in beiden Proben geringe Mengen Wasser, wasserlösliche Bestandteile und Spuren Mineralsäure gefunden.

2. Der Säuregehalt gefärbter Mineralöle. Einzelne helle Mineralöle, insbesondere Eismaschinenöle werden bisweilen durch künstliche Farbstoffe rot gefärbt. In solchen Ölen ist infolge der Gegenwart des Farbstoffs die Bestimmung des Säuregehaltes in der üblichen Weise durch Titrieren einer Alkoholätherlösung des Öles bezw. eines alkoholischen Auszuges meist nicht ohne weiteres durchführbar. Ist der Farbstoff in verdünnter Salzsäure löslich, so läßt sich das Öl nach mehrfachem Ausschütteln seiner Petrolätherlösung mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser in üblicher Weise titrieren. Liegen aber in Säuren schwer lösliche Farbstoffe vor, so muß man andere, z. B. die nachfolgend beschriebenen Wege, einschlagen. 1. Das Öl wird mit Zinn und Salzsäure, nötigenfalls unter Erwärmen, behandelt, wobei der Farbstoff zur Leukobase bezw. zu farblosen Spaltungsprodukten reduziert wird. Das nunmehr ungefärbt erscheinende Öl wird mit Petroläther aufgenommen, von der Mineralsäure befreit und in üblicher Weise titriert. 2. Eine Petrolätherlösung des Öles wird mit einer gemessenen Menge $\frac{n}{10}$ -alkoholischer Natronlauge (Alkohol 50-proz.) stark durchgeschüttelt. Dann wird ohne vorheriges Abtrennen der Laugenschicht bei Gegenwart von Phenolphthalein mit Salzsäure bis zur Farblosigkeit der Laugenschicht titriert. Aus dem Verbräuche der Salzsäure kann berechnet werden, wie viel Natronlauge zum Binden der Säure des Öles erforderlich ist. In beiden Fällen empfiehlt es sich, falls man geringen Säuregehalt vermutet, etwa 50–100 ccm Öl anzuwenden. (*Mitteil. kgl. techn. Versuchsanst., Berlin* 1903. 21, 48.) δ

Zur Bestimmung

von weichem Asphaltpech in dunklen Mineralzylinderölen.

Von D. Holde.

Vor kurzem¹⁵⁾ hat Verf. ein Verfahren zur vergleichswisen Bestimmung der weichen Asphaltstoffe in dunklen Mineralzylinderölen durch Fällung in ätherischer Lösung mittels Alkohols mitgeteilt. Hierzu macht Verf. nachträglich darauf aufmerksam, daß bei paraffinhaltigen Zylinderölen neben den dunklen Pechstoffen meistens auch merkliche Mengen Paraffin bei Zimmerwärme durch Alkohol in ätherischer Lösung ausfallen. Die Abscheidung dieser Paraffine läßt sich durch Auskochen der schwarzen Pechte mit absolutem oder 96,5-proz. Alkohol bewirken. Aus den heißen alkoholischen Auszügen fällt das Paraffin in schönen weißen Flocken aus. Das Auskochen erfolgt so lange, als die abgekühlten alkoholischen Auszüge noch weiße Paraffinflocken niederfallen lassen. Die Mengen an Paraffin schwanken zwischen 0,2 und 1 Proz. (*Mitteil. kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin* 1903. 21, 57.) δ

Zuckerbestimmung in ausgelaugten Schnitten.

Von Zuew.

Auf Grund vergleichender Versuche empfiehlt Verf. zu diesem Zwecke die heiße wässrige Digestion als besonders geeignet und als sehr zuverlässig. (*Ztschr. Zuckerind.* 1903. 11, 878.) λ

Brixgehalt der Melassen.

Von Hartmann.

Verf. macht auf die (längst bekannte!) Tatsache aufmerksam, daß man desto höhere Brixgrade findet, bei je größerer Verdünnung (ceteris paribus) man untersucht. (*Internat. Sugar Journ.* 1903. 5, 265.) λ

Methoden zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und des Kalis in Böden. Von C. B. Williams. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 491.)

Verbesserte Methode zur Trennung und Bestimmung der Gesamtalkalien in Böden. Von J. H. Pettit. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 496.)

Zur quantitativen Bestimmung des Methyls am Stickstoff. Von G. Goldschmidt u. O. Hönigschmid. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1850.)

Über eine neue Methode der Analyse von Eisencyaniden. Von M. Dittrich und C. Hassel¹⁶⁾. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1929.)

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 71.

¹⁶⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 579.

5. Nahrungsmittelchemie.

Über ein neues Verfahren in der Herstellung von Nahrungsmitteln.

Von S. Weißbein.

Es handelt sich um die von Klopfer gewonnenen Nährpräparate aus Weizenmehl. Es wird bei dem neuen Verfahren der Stärkegewinnung das Mehl mit Wasser zu einer dickflüssigen salbenartigen Masse verarbeitet und dann zentrifugiert. Hierbei wird die spezifisch schwerere Stärke gegen den Trommelmantel geschleudert, wo sie sich in dichter Schicht anlegt, während das Eiweiß und Nährsalze enthaltende Extrakt im Innern der Trommel bleibt. Es weist bei farbenanalytischer Untersuchung ungefähr den dreifachen Eiweißgehalt des gewöhnlichen Weizenmehles auf. Nach Trocknen im Vakuum ergibt es ein leicht verdauliches „Kraftsuppenmehl“, das zu verschiedenen Konserven verarbeitet wird und auch zur Aufbesserung des Brotes dienen kann. Ferner wird es für Kindermehl, Teigwaren, Diabetikerbrot verwendet, kommt auch für sich als „Klebermehl“ in den Handel. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 587.) *sp*

Kakao und Schokolade.

Von P. Welmans.

Von dem Gedanken ausgehend, daß die „Vereinbarungen“ einen Entwurf darstellen, auf Grund dessen später wahrscheinlich zur Abfassung eines Lebensmittelbuches geschritten werden soll, und daß daher die Chemiker sich hierzu zu äußern hätten, bespricht Verf. die Angaben der „Vereinbarungen“ über Kakao und Schokolade. Er stellt zunächst fest, daß der Fettgehalt der Kakaobohnen mit 55 Proz. (statt der bisher angenommenen 50 Proz.) angesetzt werden müsse. Für den Aschengehalt der Kakaomasse wären nach dem Verf. als Grenzzahlen 3—4,5 Proz. richtiger als die in den „Vereinbarungen“ angegebenen 2—5 Proz. Weiter bespricht er noch Kakaopulver. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 206.) *β*

Über Methoden zur Begutachtung des Fleischextraktes.

Von Fr. Kutscher und H. Steudel.

Nach einer eingehenden Literaturbesprechung führen die Verf. an, daß Salkowski und Blumenthal zum Schluß gekommen sind, daß Bernsteinsäure, die sich im Fleisch bzw. Fleischextrakt befindet, stets der Fleischfäulnis ihre Entstehung verdankt. Sie fanden nun in dem Liebig'schen Fleischextrakte solche Mengen von Bernsteinsäure, daß bei der Darstellung desselben auf je 50 g Extrakt 180—612 g stark faulendes Fleisch hätte verwendet werden müssen. Die Verf. glauben nicht, daß dies wirklich der Fall gewesen ist, und sind der Ansicht, daß die vorhandenen Bernsteinsäuremengen auf eine andere Quelle zurückzuführen sind. Es müssen daher weitere Untersuchungen ergeben, ob sich die Bernsteinsäure, dieser so leicht isolierbare und erkennbare Körper, eignen wird, den Maßstab für die Güte des zur Darstellung von Fleischextrakt verwendeten Ausgangsmateriales abzugeben. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 101.) *ω*

6. Agrikulturchemie.

Untersuchungen über den Einfluß eines verschieden großen Bodenvolumens auf den Ertrag und die Zusammensetzung der Pflanzen.

Von Otto Lemmermann.

Gelegentlich einiger Versuche über die Wirkung von Stickstoff und Phosphorsäure in verschiedener Form hatten Pfeiffer und Verf. wiederholt Beobachtungen gemacht, die es wünschenswert erscheinen ließen, zu untersuchen, in welcher Weise und in welchem Maße der Ertrag und die Zusammensetzung der Pflanzen durch eine verschiedene Größe der Vegetationsgefäße bzw. des Bodenraumes beeinflusst wird. Die angestellten Versuche zeigen zunächst ohne weiteres, daß der Ertrag an Erntemasse mit der Größe der Gefäße steigt und fällt; stets waren die Pflanzen um so besser entwickelt, je größer die Gefäße waren und umgekehrt. Diese Wahrnehmungen stimmen vollkommen überein mit denjenigen, welche bereits von anderer Seite gemacht worden sind. Namentlich zeigten die Wollnyschen Versuche ebenso wie die des Verf., daß der Ertrag der Pflanzen bei ungehemmter Entwicklung ihrer oberirdischen Organe mit zunehmendem Bodenraum wächst, aber nicht proportional, sondern in einem geringeren Verhältnisse zu letzterem. Je kleiner der der Pflanze zuerteilte Standraum ist, um so größer sind relativ die Erträge. Aus allen Versuchen geht hervor, daß immer in den kleineren Gefäßen die Einheit Erde die größte Pflanzenmasse hervorgebracht hat, und hieraus folgt natürlich, daß die Ernährung der Pflanzen unter den vorliegenden Verhältnissen in den kleineren Gefäßen eine relativ bessere war als in den größeren Gefäßen, bzw. daß die Pflanzen die ihnen zur Verfügung stehenden Nährstoffe der kleineren Erdmengen besser ausgenutzt haben. Einen weiteren Beleg hierfür bieten die Mineralstoffmengen, welche die Pflanzen aus den kleineren bzw. größeren Gefäßen aufgenommen haben; der Prozentgehalt der Pflanzen an Mineralbestandteilen ist um so größer, je kleiner die Gefäße waren, auf denen die Pflanzen gewachsen waren. Es spricht also nichts dafür, daß unter den von Hellriegel sowie vom Verf. gewählten Versuchsbedingungen die Pflanzen sich aus den kleineren Erdmengen die vorhandenen Nährstoffe schwerer aneignen konnten und

dadurch in ihrer Entwicklung gehemmt werden. Die Versuche des Verf. haben weiter ergeben, daß dieselbe Menge von Nährstoffen auf den größeren Gefäßen einen höheren Ertrag erzeugt hat, als auf den kleineren. Oder man kann sich auch so ausdrücken, daß man sagt: die in den kleineren Gefäßen vorhandenen Nährstoffe waren an sich imstande, mehr Erntemasse zu erzeugen, als tatsächlich gewonnen wurde, und die auf den größeren Gefäßen beobachtete bessere Entwicklung der Pflanzen ist nicht dadurch zustande gekommen, daß ihnen hier mehr Nährstoffmengen zur Verfügung standen. Daraus ergibt sich aber, daß der Raum an sich einen bestimmenden Einfluß auf die Entwicklung der Pflanzen besitzt. (Journ. Landw. 1903. 51, 1.) *ω*

Wurzelkrankheit des Zuckerrohres in Barbados.

Von Howard.

Die genaue Erforschung der Krankheit ergab, daß sie durch den von Wakker in Java entdeckten Pilz *Marasmius Sacchari* verursacht ist und dessen Angaben und Vorschriften gemäß bekämpft werden kann. (Internat. Sugar Journ. 1903. 5, 267.) *λ*

Das Aufschießen der Rüben.

Von Hollrung.

Das Schossen der Rüben wird, wie schon Achard wußte, durch Störungen des Wachstumes verursacht, z. B. durch schlechte Ernährung, übergroße Trockenheit des Bodens, Insektenfraß und Frühjahrsfröste; letztere sind aber in ihrer Wirkung sehr abhängig von der Bodenfeuchtigkeit und der Sonnenscheindauer, da sich, wie Wollny bewies, der Boden im Frühjahr desto weniger abkühlt, je feuchter er ist. Ferner kommt zweifellos eine innere und erbliche Veranlagung in Frage, die vermutlich mit der inneren Struktur (Zahl der Gefäßbündel, Neigung zur Verholzung) zusammenhängt, nicht aber, wie man oft voraussetzt, mit der Größe der Samenknäuel oder mit der sog. Stecklingszucht (falls diese rationell geschieht). Die Bekämpfung des Aufschießens muß daher erfolgen: 1. durch den Züchter, mittels Selektion unter Ausschluß des schossenden Materiales, 2. durch den Landwirt, der den Boden mechanisch geeignet, vor allem genügend feucht zu erhalten hat, was am besten durch zeitiges Pflügen vor dem Winter geschieht. (D. Zucker-Ind. 1903. 28, 1061.) *λ*

Über das intramolekulare Atmen der Zuckerrübe.

Von J. Stoklasa, J. Jelinek und E. Vitek.

Die Verf. haben sehr umfangreiche Versuche über das intramolekulare Atmen der Zuckerrübe angestellt. Aus diesen geht hervor, daß das anaerobe Atmen der Zuckerrübenwurzel identisch ist mit der durch Hefe verursachten alkoholischen Gärung. Als Hauptprodukte traten Äthylalkohol und Kohlensäure wie bei der Gärung auf, die Nebenprodukte waren in untergeordneter Menge vertreten. (Listy cukrovarnické 1903. 21, No. 22—26.) *5*

Chemische Untersuchung über die Kultur der Chrysanthemumpflanzen. Von Alexander Hébert und Georges Truffaut. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 649.)

Rübenbau in Spanien 1902. Von Zamaron. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 1110.)

Düngungsverhältnisse in Mauritius. Von Bonnin und Haddon. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 1123.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Die Rolle des Alkohols bei der Aufbewahrung des Chloroforms.

Von Adrian.

Der dem Chloroform zugesetzte Alkohol verhindert nicht die Zersetzung des Chloroforms, er verzögert diese nur und bindet das Chlor im Entstehungszustande, indem es, statt Chlorwasserstoff- und Chloroxycarbonsäure zu geben, Chloride liefert, welche keine schädliche Wirkung auf den Organismus haben. Die erste Phase der Einwirkung des Chlors ist die Oxydation des Äthylalkohols: $C_2H_5OH + 2Cl = CHO.CH_3 + 2HCl$. Bekanntlich bindet der Acetaldehyd das Chlor sehr leicht, um schließlich Trichloraldehyd entstehen zu lassen. Die sich bildende Salzsäure liefert mit dem überschüssigen Alkohol Ester. Wie die angestellten Versuche zeigen, genügt 1 ccm Äthylalkohol auf 1 l in den meisten Fällen, um das in statu nascendi befindliche Chlor zu binden. Schwefel, süßes Mandelöl besitzen offenbar analoge Eigenschaften wie der Alkohol und binden das Chlor im Chloroform. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 5.) *7*

Zur Herstellung von Tinkturen.

Von C. Glücksmann.

Verf. empfiehlt, im Arzneibuche den 90-proz. Weingeist durch den 95-proz. zu ersetzen, zumal die Brüsseler internationale Konferenz letzteren bereits für die Darstellung von Jodtinktur vorgesehen habe. Außerdem dürfte es zweckmäßig sein, die Volumprocente ganz aufzugeben und ausschließlich die entsprechenden Gewichtsprocente (Richtersche Grade) einzuführen. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 705.) *8*

Anästhesin als Zahnanästheticum.

Von R. Kobert.

Nach dem Verf. ist das von Ritsert entdeckte und von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachte Anästhesin von allen in der Zahnheilkunde gebrauchten lokalen Anästhetica das ungefährlichste und dabei doch genügend wirksame. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 413.) s

Kommt Cholesterin im Olivenöle vor?

Von Augustus H. Gill und Charles G. Tufts.

Nach den Untersuchungen der Verf. ähnelt die aus dem Olivenöl erhaltene Verbindung dem Phytosterin aus Baumwollsaamenöl mehr als dem Sitosterin aus Maisöl oder aus Cerealien, und sie ist zweifellos Phytosterin und nicht Cholesterin. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1903. 25, 498.) γ

Zur Kenntnis des Daturaöles. (2. Mitteilung.)¹⁷Von D. Holde. 

Verf. hatte seinerzeit im Daturaöle einen Gehalt an Atropin nicht erkennen können. Nach der durch E. Salkowski ausgeführten physiologischen Prüfung des Daturaöles enthält dieses unzweifelhaft Atropin, wenn auch nur so wenig, daß es wohl nur physiologisch nachweisbar ist. Eine erneute chemische Prüfung des Daturaöles auf Atropin gab wiederum ein negatives Ergebnis. (*Mitteil. Kgl. techn. Versuchsanst., Berlin* 1903. 21, 59.) δ

Mitteilungen über die Prüfung einfacher Drogen. Kanthariden.

Von E. Léger.

Verf., welcher es übernommen hat, für die neue französische Pharmakopöe Prüfungsmethoden für einfache Drogen auszuarbeiten, berichtet in vorliegender Abhandlung über die Gehaltsbestimmung des Kantharidins in den spanischen Fliegen. Nach Prüfung der verschiedenen hierfür bekannten Methoden ist Verf. zur Annahme des folgenden Verfahrens gekommen, welches ein vollkommen farbloses und gänzlich krystallisiertes Kantharidin liefert: In eine Flasche mit weiter Öffnung, die man mit einem Kork verschließen kann, bringt man 25 g Kanthariden als Pulver, danach 125 ccm Benzol und 2 ccm Salzsäure. Man verschließt die Flasche und läßt sie 3 Std. lang in einem auf 60–65° erhitzten Ofen stehen, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Man läßt erkalten, gießt den Inhalt der Flasche in einen Scheidetrichter, welcher mit einem mit Benzol angefeuchteten Wattebausch versehen ist und auf einen Kolben aufsetzt. Wenn die Flüssigkeit abgelaufen ist, stellt man diese Fraktion I beiseite. Man stellt unter den Scheidetrichter einen anderen Kolben und setzt das Auslaugen bis zur Erschöpfung fort, indem man die Flasche mit Benzol ausspült, bevor sie zu dieser erschöpfenden Extraktion dient. Man erhält so eine Fraktion II. Die Benzollösungen werden auf dem Wasserbade abdestilliert, indem man mit Fraktion II beginnt und in einem abgewogenen Kolben arbeitet. Wenn nichts mehr überdestilliert, verjagt man die letzten Spuren von Benzol, indem man den Kolben bis zum Hals in das Wasserbad eintaucht und Luft einbläst. Nach dem Abkühlen des Kolbens gibt man zu dem aus einem grünen Öle mit darin schwimmenden Kantharidinkristallen bestehenden Rückstande 10 ccm Petroläther, welcher gänzlich oberhalb 50° destilliert. Nachdem man den Kolben verschlossen hat, läßt man ihn 12 Std. stehen. Die Flüssigkeit wird auf ein gewogenes Filter von 7 cm Durchmesser (bei 60–65° getrocknet) abgossen, welches vorher mit Benzol angefeuchtet worden ist. Die im Kolben zurückgelassenen Krystalle werden mit 24 ccm Petroläther ausgewaschen, die man auf 4 Mal verteilt. Jedesmal gießt man die Flüssigkeiten auf das Filter, welches schließlich vollständig mit Petroläther ausgewaschen wird. Nach einigen Augenblicken bringt man das Filter und den Kolben, schräg gestellt, in den Trockenofen bei 60–65°. Nach 1 Std. wägt man. Wenn man vom erhaltenen Gewicht die Summe der Gewichte von Filter und Kolben abzieht, stellt der Rest das Gewicht des Kantharidins dar. Dieses Gewicht darf nicht unter 0,10 g betragen, was 0,40 Proz. entspricht und den Durchschnittsgehalt der Kanthariden an Kantharidin darstellt. 0,80 Proz., wie das D. A.-B. verlangt, sind offenbar zu hoch gegriffen. (*Journ. Pharm. Chim.* 1903. 6. Sér. 17, 457.) γ

Über Euphorbon.

Von W. M. Ottow.

Die Angaben über die Zusammensetzung des Euphorbons schwanken in den verschiedenen Lehrbüchern. Verf. stellte es sich dar durch Extraktion von Euphorbium mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Aceton, wodurch reines Euphorbon erhalten wird. Es hat die empirische Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O$ und enthält somit 2 H weniger als Cholesterin und 1 C mehr als Phytosterin, welche beiden Körper auch sonst in manchen ihrer Eigenschaften an das Euphorbon erinnern. (*Arch. Pharm.* 1903. 241, 223.) s

Über Reindarstellung und Entfärbung des Viscins.

Von Leo v. Zumbusch.

Das von Riehl als Vehikel für Medikamente in die dermatologische Praxis eingeführte Viscin stört durch die ihm anhaftende intensiv grüne

¹⁷ *Chem.-Ztg. Repert.* 1902. 26, 313.

Farbe. Auf deren Beseitigung durch zweckmäßige Auswahl des Herstellungsmaterials oder durch nachträgliche Reinigung erstreckten sich die Versuche des Verf. Sie ergaben zunächst, daß als Ausgangsmaterial nur der käufliche grüne Vogelleim aus Mistelzweigen, der schon eine Gärung durchgemacht hat, in Betracht kommen kann. Man befreit ihn durch Kochen mit verdünnter Sodalösung, dann wiederholt mit Wasser von Dextrin, Pflanzensäuren usw., wobei beständig gerührt werden muß. Nach dem Erkalten wird abgepreßt, der Preßrückstand auf dem Wasserbade getrocknet, dann in Petroläther gelöst und filtriert. Die Entfärbung der entstandenen tief dunkelgrünen Lösung gelingt nicht mit Tier- oder Pflanzenkohle, Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat, alkoholischem Bleiacetat und nachfolgender Schwefelwasserstoffbehandlung. Stark wirkende Bleichmittel, wie Chlorwasser oder schweflige Säure, beeinträchtigen die Klebekraft. Bewährt hat sich dagegen die mehrmonatliche Einwirkung von Sonnenlicht. Danach zeigte sich auch nach Eindampfen der Lösung zur Konsistenz von Olivenöl nur eine strohgelbe Farbe mit einem schwachen Stich ins grünliche. Die Klebekraft leidet dabei nicht im geringsten, während der Geruch teilweise verschwindet. (*Wiener klin. Wochenschr.* 1903. 16, 560.) sp

Zur Kenntnis der Kautschukarten. III.

Von C. Harries.

In einer früheren Mitteilung¹⁸ hat Verf. gezeigt, wie man aus gereinigtem Parakautschuk mittels salpetriger Säure einen gelben Körper erhalten kann, welcher die Zusammensetzung $2(C_{10}H_{15}N_3O_7)$ hat. Wie in vorliegender Arbeit mitgeteilt wird, läßt sich dasselbe Produkt leicht auch aus anderen Kautschukarten gewinnen, so aus Mozambique-Kautschuk (Mohorro), Guayrule-Kautschuk (mexikanischem). Auch die Kautschukmilch (Latex), wie sie aus den Bäumen quillt, enthält einen Kohlenwasserstoff, der das „Nitrosit c“ liefert. Die kautschukähnlichen Kohlenwasserstoffe aus der Guttapercha und Balata liefern ebenfalls die Nitrosite, indessen sind die Resultate der Analyse nicht so zufriedenstellend wie diejenigen der wahren Kautschukarten. — Zum Schluß berichtet Verf. über einen Versuch, die „Nitrositmethode“ zur quantitativen Bestimmung von Kautschukpräparaten zu verwenden. Die betreffende Substanz wird in trockenem Benzol 3 Tage stehen gelassen, dann wird in die aufgegollene Masse getrocknete salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet und diese Operation während 2 Tage 3 mal wiederholt. Das gebildete Nitrosit wird dann rein isoliert und gewogen und daraus (aus $C_{10}H_{15}N_3O_7$) die vorhandene Menge Kautschuk ($C_{10}H_{16}$) berechnet. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 1937.) β

Rauchversuche mit einigen Asthmamitteln.

Von F. Netolitzky und R. Hirn.

Es gelang, in den Rauchgasen von in Pfeifen oder Zigaretten verbrannten Blättern von Belladonna, Datura und Hyoscyamus einen Körper von pupillenerweiternder Wirkung, wahrscheinlich Atropin, nachzuweisen. Aus *Lobelia inflata* scheint unter gleichen Bedingungen das Lobelin in die Rauchgase überzugehen. (*Wien. klin. Wochenschr.* 1903. 16, 583.) sp

Die Reservekohlenhydrate der Muskatnuß und der Muskatblüte.

Von A. Brachin.

In Hinsicht auf die kohlenhydrathaltigen Nährstoffreserven unterscheidet sich die Muskatnuß ziemlich beträchtlich von der Muskatblüte (Macis). Die Muskatnuß enthält Stärke und außerdem noch Saccharose wie viele Samen, die in den letzten Jahren untersucht worden sind. Die Muskatblüte dagegen enthält letzteren Zucker nicht, sondern schließt ein Pektin ein, welches sich von den durch Bourquelot und Hérissé untersuchten Pektinen¹⁹ nur durch sein viel höheres Drehungsvermögen in demselben Sinne unterscheidet. Es enthält übrigens dieselbe Menge von Galaktanen, wie die anderen Pektine. (*Journ. Pharm. Chim.* 1903. 6. Sér. 18, 16.) γ

Über Kardamomen von Colombo, das Rhizom von Zingiber miogo und Galanga major. Von C. Hartwich und J. Schwanlund. (*D. pharm. Ges. Ber.* 1903. 13, 141.)

Zur Paraffin- und Ceresinfrage. Von C. Jehn. (*Apoth.-Ztg.* 1903. 18, 337.) Beitrag zur Kenntnis der *Casimiroa edulis*. Von W. Bickern. (*Arch. Pharm.* 1903. 241, 166.)

Zur Untersuchung von Kresolseifenlösungen. Von C. Arnold und C. Mentzel. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 403.)

Über Sulfur depuratum und Sulfur praecipitatum. Von W. Wobbe. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 425.)

Zur Untersuchung von Kresolseifenlösungen. Von O. Schmatolla. (*Pharm. Ztg.* 1903. 48, 433.)

Zur Geschichte des Glycerins als Heilmittel. Von J. Hockauf. (*Ztschr. österr. Apoth.-Ver.* 1903. 41, 595.)

Die Pharmakologie des Baldrians. Von P. Carles. (*Répert. Pharm.* 1903. 3. Sér. 15, 289.)

Über neuere Thymianpräparate. Von E. Fischer. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 450.)

¹⁸ *Chem.-Ztg. Repert.* 1903. 27, 35.¹⁹ *Chem.-Ztg.* 1899. 23, 446; *Journ. Pharm. Chim.* 1899. 6. Sér. 9, 563.

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über die Verseifbarkeit

einiger Säureimide (Diamide) und Aminsäuren durch Fermente.

Von M. Gonnermann.

Den früheren Untersuchungen des Verf.²⁰⁾ über die Verseifbarkeit einiger Säureamide und -anilide durch Fermente reihen sich die nachstehenden als Ergänzung an; Verf. verzichtet daher auf eine Wiedergabe der allgemeinen Methode des Verfahrens und beschreibt nur die Abweichungen, welche die Imide (Diamide) bei den einzelnen Versuchen bedingen. Die Unlöslichkeit des Fluornatriums in 55-proz. Alkohol, auf die Verf. in seiner ersten Arbeit noch nicht aufmerksam geworden war, hat er wiederholt zur Entfernung dieses oft störend wirkenden Stoffes aus den Versuchsgemischen benutzt. Die zur Prüfung gelangten Imide und Aminsäuren waren folgende: Oxaminsäure, Succinimid, Succinaminsäure, Dibenzamid, Disalicylamid, Phthalimid, denen sich Parabansäure anschloß. Die Resultate seiner Versuche hat Verf. in der folgenden Gesamtübersicht zusammengestellt: in den horizontalen Reihen fallen sämtliche Oxalsäurederivate aus; in den vertikalen Reihen fallen die Enzyme Ptyalin, Invertin und Maltin aus, und es ist wohl mit der größten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch die nicht untersuchten Enzyme dieser Gruppe die Säureimide nicht zerlegen. Das verschiedene Verhalten der anderen Enzyme läßt sich einstweilen wohl noch nicht in ein einfaches Bild zusammenfassen; der Wirkungsbezirk eines jeden Fermentes wird sich nach Prüfung an den verschiedenartigsten Körpern bekannter Konstitution feststellen lassen; hervorgehoben könnte wohl die Leistungsfähigkeit der Leber werden, ihr kommt die der Niere sehr nahe.

Säureamide und Anilide, Imide und Aminsäuren	Pepsin	Trypsin	Ptyalin	Leber (Schaf)	Niere (Schaf)	Invertin	Maltin	Emulsin
Formamid	—	—	—	+	+	—	—	—
Acetamid	—	+	—	+	—	—	+	+
Oxamid	—	—	—	—	—	—	—	—
Succinamid	—	—	—	+	—	—	—	—
Benzamid	—	—	—	+	+	—	—	—
Salicylamid	—	—	—	—	+	—	—	—
Formanilid	+	+	—	+	+	—	—	+
Acetanilid	+	+	—	—	—	—	—	—
Oxanilid	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzanilid	—	—	—	—	+	—	—	—
Oxaminsäure	—	—	—	—	—	—	—	—
Succinimid	+	+	—	+	—	—	—	—
Succinaminsäure	—	—	—	+	—	—	—	—
Dibenzamid	+	—	—	+	+	—	—	—
Disalicylamid	—	—	—	—	+	—	—	—
Phthalimid	+	+	—	+	+	—	—	+

Parabansäure: Bei dieser Verbindung läßt sich das verseifende Organ nicht sicher bestimmen.

(Arch. Physiol. 1903. 95, 278.)

Die Entstehung von Homogentisinsäure aus Phenylalanin.

Von W. Falta und Leo Langstein.

Bei der nahen chemischen Verwandtschaft des Phenylalanins mit dem Tyrosin lag der Gedanke sehr nahe, daß in ihm die zweite auf Grund der Stoffwechselversuche postulierte Muttersubstanz des Alkaptons zu suchen sei, weshalb die Verf. an die experimentelle Prüfung der Frage herantraten. Durch die angestellten Versuche ist mit Sicherheit erwiesen, daß wir nicht nur im Tyrosin, sondern auch im Phenylalanin die Muttersubstanz des Alkaptons zu sehen haben; es ist aber auch dadurch das erste Mal die Möglichkeit gegeben, das Verhalten stereoisomerer Aminosäuren im tierischen Organismus zu studieren. Aus einem fernerer Versuche geht hervor, daß das dargereichte racemische Phenylalanin ungefähr zu 50 Proz. in Homogentisinsäure übergegangen ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 513.)

Über das Vorkommen von Uracil bei der Pankreasautolyse.

Von P. A. Levene.

Eine Frage von großer Wichtigkeit ist, ob die Pyrimidinderivate, die bei der Säurespaltung entstehen, von denen, die bei der Autolyse vorkommen, verschieden sind. Wenn es sich nämlich bestätigen sollte, daß bei der Pankreasautolyse das Thymin in Uracil übergeht, so würde dies ein neues Beispiel sein für einen Vorgang, der sich von den fermentativen Spaltungsprozessen unterscheidet. Verf. unterwarf daher mehrere Kilogramm Pankreasdrüse 11 Monate der Selbstverdauung und fand, daß hierbei Uracil gebildet wird. Thymin konnte nicht nachgewiesen werden; im Gegensatz dazu ist bei der Hydrolyse der Pankreasnucleinsäure nur Thymin aufgefunden worden. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß hier eine Umwandlung der einen Substanz in die andere vorliegt. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 37, 527.)

Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. VI. Über Katalase.

Von A. Bach und R. Chodat.

Aus den mit Reinkulturen von Sterigmatocystis myra angestellten Versuchen der Verf. geht mit voller Klarheit hervor, daß die Peroxydase

und die Katalase gleichzeitig vorkommen und fungieren können, ohne daß sie sich bei der Ausübung ihrer spezifischen Funktionen gegenseitig stören. Auf substituierte Hydroperoxyde, welche durch die Peroxydase aktiviert werden, ist die Katalase überhaupt ohne Einwirkung. Was das Hydroperoxyd anbelangt, so wird bei der gleichzeitigen Einwirkung von Peroxydase und Katalase nur derjenige Anteil des Peroxydes durch letztere unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, welcher durch erstere für Oxydationszwecke nicht in Anspruch genommen wird. Andererseits wird Katalase durch Gemenge von Peroxydase und Hydroperoxyd nicht mehr geschädigt als durch Hydroperoxyd allein. — Weiter beweisen die Verf., daß die Katalase nicht mit den reduzierenden Fermenten oder Reduktasen identisch ist. Eines der kräftigsten Katalasepräparate haben die Verf. durch Extraktion von zerriebenen, frischen Meerschweinchenlebern mit 40-proz. Alkohol erhalten; es zersetzte 5-proz. Hydroperoxydlösung fast explosionsartig. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1756.)

Die Kohlenhydratgruppe in der Proteïn molekkel.

Von Thomas B. Osborne und Isaac F. Harris.

Die Anwesenheit einer Kohlenhydratgruppe in der Proteïn molekkel wird allgemein angenommen, weil man gewöhnlich der Ansicht ist, daß alle Proteine, Casein ausgenommen, die Reaktion von Molisch geben. Diese ist eine Furfurolreaktion von großer Empfindlichkeit. Die Verf. haben eine große Anzahl von Pflanzenproteinen nach dieser Reaktion geprüft. Auch haben sie versucht, die Furfurolmenge, welche diese Proteine geben, quantitativ durch Kochen dieser mit Salzsäure (1,06), Auffangen des Destillates und Fällung mit Phloroglucin in gewöhnlicher Weise zu bestimmen. Die Anilinacetatprobe wurde auch auf das Destillat angewandt, um ganz kleine Mengen von Furfurol darin zu entdecken. Mehrere Proteine gaben überhaupt keine Reaktion (Avenalin, Edestin, Globulin [aus Rizinussamen und Flachssamen], Casein), einige nur eine schwache Reaktion, die auf eine geringe Verunreinigung des Präparates mit einem Kohlenhydrate zurückzuführen gewesen sein dürfte, eine gewisse Anzahl Proteine gab positive Reaktionen, einige derselben sogar stärker als Ovalbumin. Es waren dies folgende Proteine: Hordein, Ovalbumin, Gliadin, Vignin, Nucleovitelin, Leukosin, Phaseolin. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 474.)

Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette, Öle und Ester. II.²¹⁾

Von Karl Braun und Emil C. Behrendt.

Die Verf. haben im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen sich zunächst damit beschäftigt, die Spaltungskraft des Abrins mit der des Ricins zu vergleichen. Sie ließen Abrin in Form der zerstoßenen Samen von Abrus precatorius und auch fein zermahlene Rizinussamen auf Lanolin, Carnaubawachs, sowie auf eine Anzahl niederer Ester rein organischer Natur einwirken. Dabei hat sich ergeben, daß die Spaltungskraft des Abrins in der Mehrzahl der Fälle bedeutend stärker ist als die des Ricins. Das Licht spielt bei der Spaltung von Fetten durch Fermente keine wesentliche Rolle. Geringe Mengen von Quecksilber-, Kupfer- und Eisensalzen wirken der fermentativen Spaltung hindernd entgegen, ebenso Alkohol und ganz allgemein alkoholhaltige Lösungen. Magnesiumsalze dagegen, Alkalisalze, sowie Wolframverbindungen üben keinen Einfluß auf die fermentative Spaltung aus. Emulsin, auch in ganz reinem Zustande, ergab eine ganz geringe Spaltung, Amygdalin war, ebenso wie ein Gemisch gleicher Teile reinen Amygdalins und Emulsins, ohne jede Wirkung. Myrosin (aus Cheiranthus Cheiri) wirkt in Verbindung mit myronsaurem Kalium nicht fettspaltend, dagegen entfaltet es allein eine ziemlich energische, fettspaltende Wirkung; diese steht ihrer Intensität nach etwa in der Mitte zwischen Emulsin und Ricin. Crotonsamen scheinen Fette nicht zu spalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1900.)

Über das Proteïnchrom, eine klinisch und bakteriologisch bisher nicht verwertete Farbenreaktion.

Von P. Erdmann und H. Winternitz.

Der genannte rotviolette Farbstoff entsteht aus dem bei tiefgehendem Eiweißzerfall gebildeten Proteïnchromogen durch Einwirkung von Chlor oder Brom. Bei der Magenverdauung wurde ein durch die Halogenreaktion nachweisbarer derartiger Zerfall nur infolge hochgradiger Stauung, bei Karzinom des Magens zumeist, gefunden. Bakteriologisch wurde festgestellt, daß das Auftreten von der Art der Bakterien abhängt. Man kann z. B. Typhus von Coli unterscheiden, da in Peptonkulturen von jenem schon vom 2. Tage an die Reaktion eintritt, bei Coli hingegen nicht. (Münchener medicin. Wochenschr. 1903. 50, 982.)

Über Darmdesinfektion.

Von Schäfer.

Gute Resultate wurden mit Ichthalbin, der Eiweißverbindung des Iothyols, selbst in schweren Fällen von lokaler Darminfektion, zum Teil auch bei Darmtuberkulose, erhalten. Als erfreuliche Nebenwirkung zeigte sich die Beschränkung von Transsudaten. (Wien. med. Pr. 1903. 44, 855.)

²⁰⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 142.

²¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 147.

Theoretisches und Praktisches zur Eisentherapie.

Von S. Wischnowitz.

Alle experimentellen und praktischen Erfahrungen weisen darauf hin, daß der therapeutische Wert eines Eisenmittels hauptsächlich von der Resorbierbarkeit des Eisens und von seiner Bekömmlichkeit abhängt. Diese Gesichtspunkte lassen besonders das Perdynamin empfehlen, das sich, den Voraussetzungen entsprechend, in der Praxis gut bewährt. (Wien. med. Pr. 1903. 44, 1046.) *sp*

Weitere Studien über das Lactoserum. III. Mitteilung.

Von Paul Theodor Müller.

Die Hauptergebnisse der neuen Untersuchungen sind: 1. Casein vermag unter günstigen Umständen aus dem Lactoserum weit mehr Präzipitin zu binden, als zu seiner Fällung erforderlich ist. 2. Bei stufenweisem Zusatz von Milch zu einer bestimmten Menge Serum kann man eine erste Zone unterscheiden, innerhalb welcher das Casein bis auf minimale Spuren vollständig ausgefällt wird, und eine zweite, innerhalb welcher eine gewisse, mit steigendem Zusatz größer werdende Caseinmenge in Lösung bleibt. 3. Innerhalb dieser Zone partieller Fällung ist in den vom Niederschlag getrennten Flüssigkeiten kein freies Präzipitin oder nur eine Spur von solchem nachzuweisen. 4. Mit Vergrößerung der zugesetzten Milchmenge wird die Fällung sowohl absolut, als auch relativ immer unvollständiger, bis schließlich von einer gewissen Grenze an überhaupt keine merkliche Fällung mehr stattfindet. 5. Das bei partieller Fällung zur Abscheidung gelangende Casein absorbiert nicht mehr als die zu seiner Fällung erforderliche Menge Präzipitin. 6. Da der hierbei gelöste bleibende Rest des Präzipitins nicht frei nachweisbar ist, muß man eine lösliche Verbindung zwischen ihm und dem nicht gefällten Casein annehmen. 7. Die Menge des in Lösung bleibenden Präzipitins wächst, wie sich aus 4 und 5 ergibt, mit zunehmendem Milchzusatz. — Alle ermittelten Tatsachen sind mit der Annahme einer chemischen Bindung zwischen Casein und Präzipitin durchaus vereinbar. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 34, 48.) *sp*

Über eine neue Verbindung des Anästhesins (Dr. Ritsert) zur subkutanen Injektion, Subkutin (Dr. Ritsert).

Von Becker.

Das Subkutin ist das *p*-Phenolsulfosäuresalz des Anästhesins, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2\text{HSO}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \cdot C_6H_4(\text{OH})$, ein weißes, fein nadelförmiges kristallinisches Pulver vom Schmelzpt. 195,6°, in Wasser in der Kälte zu 1 Proz., bei Körpertemperatur zu 2,5 Proz. löslich. Die Lösungen sind haltbar und auch beim Kochen beständig, können also leicht sterilisiert werden. Um die Lösung dem Blute isotonisch zu machen, wird die entsprechende Menge Kochsalz zugefügt. Das Salz ist für die Schleimsche Anästhesie an Stelle des Cocains verwendbar, obgleich es nicht so auffallende Fernwirkung besitzt; im Bereiche der Durchtränkung ist die Anästhesie vollkommen. Dabei tritt keine entzündliche Reaktion des Gewebes nach der Injektion auf. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 857.) *sp*

Über die therapeutische Wirkung des neuen Schlafmittels Veronal.

Von Poly.

Es trat bei einfacher Schlaflosigkeit stets, bei stärkeren Schmerzen häufig nicht der gewünschte Erfolg ein; im zweiten Falle führt gleichzeitige Darreichung von Morphin den Schlaf herbei. Mehrfach wurde Wirkung in Fällen erzielt, wo Sulfonal und Trional wenig nützten. Unangenehme Nebenwirkungen traten nicht auf, auch die Harnuntersuchung ergab nichts Nachteiliges. Zuweilen dauerten, selbst nach nur 0,5 g Veronal, Schläfrigkeit und Müdigkeit noch am folgenden Tage an. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 856.) *sp*

Zur Behandlung der Lungenschwindsucht.

Von Leopold Danelius und Th. Sommerfeld.

Unter dem Namen Sanosin hat Robert Schneider ein Präparat in den Handel gebracht, das eine Mischung der Blätter und des Öles von Eucalyptus maculata citriodora mit Schwefelblumen und gepulverter Holzkohle ist und beim Erhitzen auf einer Ton- bzw. Schamotteplatte Dämpfe, teils von Eucalyptusöl, teils von schwefeliger Säure ausgibt, die, der Atemluft beigemischt, die Lungentuberkulose günstig beeinflussen sollen. Die Verf. haben in der Tat bei dieser Behandlungsart gute Erfolge gesehen. Sie beseitigt die wesentlichsten subjektiven Beschwerden, katarrhalische Erscheinungen, Eiterungen, Nachtschweiß, verändert den Auswurf quantitativ wie qualitativ zum Besseren, regt den Appetit stark an und scheint nach den objektiven Untersuchungsbefunden auch eine Rückbildung der tuberkulösen Herde anzubahnen. (Berliner klin. Wochenschr. 1903. 40, 524, 549.) *sp*

Mitteilungen über die Verwendung neuer Agaricin-Präparate bei der Pflege Lungenkranker.

Von H. Schneider.

Die neuen Agaricin-Präparate werden von der chemischen Fabrik J. D. Riedel, Berlin, hergestellt. Verf. hat sie in Dr. Weikers Lungenheilanstalt in Görbersdorf auf ihre Brauchbarkeit einer klinischen Prüfung

unterzogen. Hierbei hat sich folgendes ergeben: 1. In dem Natrium bzw. Lithium agaricinicum liegen zwei gute, sicher wirkende Mittel gegen die Nachtschweiß der Phthisiker vor; ihre Anwendung ist eine bequeme und hinterläßt keine störenden Nebenwirkungen. 2. Das Agaricinsäuremonophenetidid wie das -diphenetidid haben sich bei einer Reihe von fiebernden Patienten, welche zum Teil an gesteigerter Schweißsekretion litten, als wirksames Antipyretikum und Antihydrotikum gezeigt. Ihre Anwendungsweise erscheint vorzugsweise da indiziert, wo Wert darauf zu legen ist, die schwächende Wirkung der nach Gebrauch der üblichen Antipyretika eintretenden profusen Schweißsekretion zu vermeiden. 3. Die basischen und neutralen Wismutsalze der Agaricinsäure leisten mitunter bei der Behandlung nicht spezifisch tuberkulöser Magendarmkatarrhe gute Dienste. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der „Ztschr. f. Krankenpflege“ 1903. 25, No. 5.) *c*

Thiolium liquidum bei Pocken.

Von J. S. Kolbassenko.

Nachdem Verf. mit Ichthyol sehr günstige Resultate bei Behandlung von Pocken erhalten hat, empfiehlt er nun, da Ichthyol teuer ist, das weit billigere Thiolium liquidum. Außer der relativen Billigkeit hat dieses noch den Vorzug, daß es keine Fettsubstanzen enthält, die in der Ichthyolsalbe enthalten sind und an der Oberfläche der Pockenpusteln schlecht haften. Das Thiolium liquidum, auf die Pockenpusteln und die übrigen Stellen der Haut appliziert, haftet vorzüglich an der Oberfläche der erkrankten Hautpartien, trocknet rasch ein und bedeckt die bestrichenen Hautpartien mit einer schwarzen, Lichtstrahlen folglich nicht durchlassenden Schutzdecke. Indem Verf. der schwarzen Farbe des Ichthyols und des Thiolium liquidum eine wichtige, eventuell auch eine dominierende Stelle einräumt, zweifelt er aber andererseits nicht, daß auch die übrigen therapeutischen Eigenschaften dieser Mittel von Bedeutung und keineswegs von geringer Bedeutung sind. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus „Die Heilkunde“ 1903. 7, 5. Heft.) *c*

Die reduzierenden Enzyme. Von Emm. Pozzi-Escot. (Amer. Chem. Journ. 1903. 29, 517.)

Über die Giftigkeit des Nitroprussidnatriums. Von Fonzes-Diacon und Carquet. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 638.)

Zur Kenntnis des Harnsäurestoffwechsels und des Harnindikans bei Gichtkranken. Von J. Großmann. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 539.)

Zum Abbau der Eiweißkörper im Hunger. Von Ferd. Blumenthal. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 437.)

Weitere Beiträge zur Theorie der bakteriolytischen Immunität. Von R. Pfeiffer und E. Friedberger. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 34, 70.)

Über den Einfluß der Digitalis auf die Respiration der Herzkranken. Von Ludwig Hofbauer. (Wiener klin. Wochenschr. 1903. 16, 555.)

Über die Heilwirkung des Neutuberkulins (Bazillenemulsion). Von Bandelier. (Ztschr. Hygiene 1903. 43, 315.)

Über den therapeutischen Wert des Strychnins bei den Krankheiten des Nervensystems. Von M. Mendelssohn. (Bull. gén. Thérap. 1903. 145, 776.)

Über den respiratorischen Stoffwechsel bei statischer Arbeit. Von Arthur Bornstein und E. Poher. (Arch. Physiol. 1903. 95, 146.)

Einfluß der Geschwindigkeit, der Körpertemperatur und der Übung auf den Stoffverbrauch bei Ruhe und bei Muskelarbeit. Von N. Zuntz. (Arch. Physiol. 1903. 95, 192.)

Über die Zuckerbildung im Organismus bei Glykurie und über den Nachweis der pathologischen Ausscheidungen. Von E. Laves. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 506.)

9. Hygiene. Bakteriologie.**Über den Desinfektionswert der schwefeligen Säure und über die Anwendung dieses Gases für die öffentliche Desinfektion.**

Von A. Calmette und Ed. Rolants.

Über den Wert der schwefeligen Säure gehen die Ansichten weit auseinander. Nach den günstigen Resultaten, welche die Verf. kürzlich bei einer Schiffsdesinfektion mittels des Claytonschen Apparates erhalten hatten, untersuchten sie die Wirkung des aus diesem Apparate entwickelten Gases im Vergleiche zu der von offen verbranntem Schwefel und von schwefeliger Säure aus Flaschen mit dem verflüssigten Gase. Es ergab sich, daß die schwefelige Säure ihre Wirkung wesentlich dem Gehalte an Schwefelsäureanhydrid verdankt. Dieser ist größer bei den aus dem Clayton-Apparat entwickelten Gasen, daher rühren die besseren Resultate dieses Verfahrens. Flüssige schwefelige Säure enthält kein Schwefelsäureanhydrid, ist dementsprechend auch wertlos. Die durch freie Verbrennung oder nach Clayton gewonnenen Gase vernichten wenig resistente Bakterien (Streptococcus, Typhusbazillus) selbst unter günstigen Resistenzbedingungen, in trockener Eiweißhülle; gegenüber sehr widerstandsfähigen Keimen, wie Diphtheriebazillus, Tuberkelbazillus und besonders Sporenbildnern, ist die Wirkung nicht unbedingt zuverlässig. In dem zu desinfizierenden Raume muß die Luft während wenigstens 2 Std. mindestens 8 Proz. schwefelige Säure enthalten. Man muß diese Konzentration, ferner das Eindringen des Gases in Gegen-

stände von verschiedener Beschaffenheit und die Wirksamkeit gegen Probeobjekte der zu vernichtenden Bakterienart in jedem Einzelfalle kontrollieren, wofür einfache Methoden angegeben werden. (Rev. d'Hygiène 1903. 25, 385.) *sp*

Einige Händedesinfektionsversuche nach vorheriger künstlicher Infektion der Hände mit *Micrococcus tetragenus* und *Staphylococcus pyogenes aureus*.

Von Engels.

Nachdem Verf. mit 2-proz. bzw. 2-prom. Lösungen von Lysoform, Bacillol und Sublamin in Alkohol in der Desinfektion der gewöhnlichen Tageshände befriedigende Resultate erzielt hatte, schien noch eine Nachprüfung an künstlich infizierten Händen geboten. Hierbei nach dem Vorgange von Krönig und Blumberg den Tierversuch als ausschlaggebend heranzuziehen, erwies sich als untunlich, da der *Tetragenus*, der u. a. für die Infektionsversuche diente, zu wenig virulent war, als daß durch das Hineingelangen weniger Keime ein deutlicher Effekt erzielt werden konnte. Es wurde deshalb das kulturelle Nachweisverfahren benutzt, aber die gesamte, von der Hand abbringbare Keimmenge zur Anreicherung gebracht, indem das ganze Wasch- bzw. Sandbadewasser mit steriler konz. Peptonkochsalzlösung bis zur gewünschten Konzentration versetzt wurde, wie Verf. dies bereits für die Wasseruntersuchung vorgeschlagen hat. Auf diesem Wege ließ sich zeigen, daß die genannten Desinfektionsmittel zwar keine völlige Vernichtung der auf die Hand verbrachten Keime garantieren, aber jedenfalls nur einer sehr geringen Zahl derselben das Fortkommen gestatten, daß sie jedenfalls besser als alle anderen bisher gefundenen wirken. Es besteht beim Verf. auch noch der Zweifel, ob die wenigen, anscheinend überlebenden Keime bei den Versuchen nicht durch Luftinfektion vorgetäuscht wurden. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 34, 84.) *sp*

Beiträge zur Differentialdiagnostik einiger pathogener Bakterienarten.

Von W. Omelianski.

Es wird ein Nährboden benutzt, welcher aus gewöhnlicher Fleischbrühe, versetzt mit 0,5—1 Proz. Ameisensäure, Natrium und Phenolphthalein, bestand und durch 2 Proz. Agar gelatinisiert wurde. Dieser Nährboden wird alkalisch, wenn das Format durch Bakterien zersetzt wird, und es findet also der Eintritt von Rotfärbung statt, ein weit empfindlicheres Merkmal als die von Zielleczky bei seinen Phenolphthaleinnährböden benutzte Entfärbung. Der neue Nährboden wurde zunächst zur Unterscheidung von Typhus- und Colibazillen benutzt. *Coli* zeigt schon am ersten Tage üppiges Wachstum nebst deutlicher Rosafärbung des Nährbodens und einer Gärung des Kondenswassers, in 2—3 Tagen geht die Färbung unter stürmischer Gärung bis zum gesättigten Rot. Typhus zeigt hingegen nur mäßiges Wachstum und keine Gärung, erst am 2. bis 3. Tage erscheint eine sehr langsam zunehmende ziegelrote Färbung. Für diese Unterscheidung ist es zweckmäßig, den Nährboden vor der Einsaat nur bis zur Lackmusneutralität, nicht bis zur Phenolphthaleinneutralität mit Alkali zu versetzen. Die schärfere Neutralisation ist dagegen zweckmäßig, wenn man die Diagnose zwischen Diphtherie- und Pseudodiphtheriebazillen stellen will, von denen letzterer schneller wächst und färbt. Ferner läßt sich der *Bac. pseudotuberculosis rodentium* von dem ihm sehr ähnlichen Pestbazillus leicht unterscheiden, da er im Gegensatz zu diesem den neuen Nährboden rot färbt. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 34, 1.) *sp*

Über die Züchtung asporogener Milzbrandstämmen. Von A. Segin. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 429.)

10. Mikrochemie. Mikroskopie.

Eine Modifikation der Romanowsky-Färbung.

Von H. F. Harris.

Verf. erzielte gute Resultate ohne Verwendung der stets frisch zu bereitenden Farbmischungen durch folgende, hintereinander vorzunehmende Operationen: 1. Ausbreiten des Blutes nach der Methode von Jansco und Rosenberger. 2. Fixieren während weniger Sekunden in Reuters Formalin-Alkoholmischung, Spülen mit Wasser. 3. Einlegen in 1-prom. Lösung von Grüblers wasserlöslichem Eosin für $\frac{1}{2}$ —2 Min. 4. Mehrmaliges Waschen mit destilliertem Wasser. 5. Einlegen in eine Lösung von 2,5—5 Proz. Unnas alkalischem Methylenblau, der 2,5 T. 1-proz. Lösung von Methylenblau zugesetzt werden können, für 5—30 Min. 6. Waschen in destilliertem Wasser, nötigenfalls, wenn nämlich das Blut zu dunkel erscheint, unter Zuhilfenahme von Unnas Glycerin-Äthermischung. 7. Trocknen ohne Erwärmung. 8. Einlegen in säurefreien Balsam. (Zentralbl. Bakteriologie. 1903. [I] 34, 188.) *sp*

Über die Nichtexistenz der „Neutrophilen“ Ehrlichs im Blute des Menschen und des Affen.

Von F. Marino.

In frischem, sowie in auf verschiedene Weise fixiertem Blute färben sich die von Ehrlich als Neutrophile bezeichneten Leukozyten sowohl mit sauren, wie mit basischen Farbstoffen. Verf. bezeichnet sie daher

als amphophile und ist geneigt, in ihnen Vereinigungen basophiler und acidophiler Komponenten zu sehen. Mit seiner Methode, Vereinigung basischer und saurer Farbstoffe, konnte er derartige Gebilde im Blute aller Tierarten auffinden. (Ann. de l'Institut Pasteur 1903. 17, 357.)

Die von Ehrlich ausdrücklich vorgeschriebene Fixation, 15—20 Min. lange Erwärmen auf 110°, hat Verf. nicht benutzt. Warum ein diagnostisches Merkmal aufgegeben werden soll, das allerdings nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen hervortritt, ist nicht recht ersichtlich. Wenn die „Neutrophilen“ auch nicht präexistieren, so muß doch etwas Charakteristisches, des Überganges in Neutrophile Fähiges, vorhanden sein. *sp*

11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Adsorptionsprozesse als Faktoren der Lagerstättenbildung und Lithogenesis.

Von E. Kohler.

Verf. beschreitet einen neuen Weg, um die Entstehung mancher erzführender Gänge zu erklären. Er geht von den Tatsachen aus, daß 1. viele poröse Substanzen, unter ihnen auch Kaolin und Ton, die Fähigkeit haben, Metallsalze bzw. deren Oxyde aus Lösungen an sich zu fesseln, zu adsorbieren, und daß 2. nicht allein suspendierte Trübe bei Gegenwart von Elektrolyten niederfällt, sondern auch dabei Metallsalze durch Adsorption mitgerissen werden. Dem ersten Vorgange sollen nun die Freihunger Bleisandsteine, viele Blei- und Kupfererzvorkommen in der Oberpfalz, in Portugal, Utah, Neu-Mexiko, deren Bildungsweise sonst schwer zu erklären ist, ihre Entstehung verdanken, da nach dem Verf. gerade in diesen Fällen die erzführenden Schichten reich an Kaolin und Ton sind, während nahe benachbarte kaolin- und tonarme Schichten auch arm an Erzen sind. Nach dem zweiten Prozesse erklärt Verf. die Bildung der permischen Kupferschiefer, die man sich bisher allerdings dadurch entstanden dachte, daß kupfersulfathaltige Wässer in jene Schichten eindringen und, da diese reich an bituminösen Substanzen waren, durch entstehenden Schwefelwasserstoff oder durch die reduzierenden Wirkungen der organischen Substanzen eine Umwandlung zu Kupferglanz eintrat. (Ztschr. prakt. Geol. 1903. 11, 49.) *m*

Kommen in Deutsch-Südwestafrika Diamanten vor?

Von Mentzel.

Das Muttergestein des Diamanten in Südafrika ist die sogen. blaue Erde, eine vulkanische Breccie, welche säulen- oder trichterförmige Massen von 100—300 m Durchmesser bildet. Dieser sogen. Kimberlit enthält Trümmer des Nebengesteins, Schiefertone, Quarzite, Diabas und Knollen von Eklogit, eines aus Granat und Augit bestehenden Gesteines. In solchen Eklogitausscheidungen fand man den Diamant eingewachsen. Nach der Teufe zu geht der Serpentin des blue grounds in Olivin über, durch dessen Umwandlung er entstanden ist. Solche diamantführende Kimberlit-Vorkommen sind eine ganze Anzahl bekannt (Kimberley, Barkly West, im Orange-Freistaat, bei Prätorien usw.), sie treten in der Karoo- und Kapformation auf. Jetzt sind auch Funde von blauer Erde in der Kapformation in Deutsch-Südwestafrika gemacht worden und zwar bei Gibeon und Bersaba. Die genaue mineralogische Untersuchung des Gesteins hat die völlige Übereinstimmung mit dem Muttergestein der Diamanten in Südafrika ergeben. Nicht nur die Grundmasse aus Serpentin mit eingeschlossenem Olivin, Augit, Biotit, Granat und Titanisen und die Eklogitausscheidungen stimmen überein, sondern auch einige Besonderheiten des Blaugrundes von Kimberley (Chromgehalt der Granaten und des Augites) sind vorhanden. Die ersten Schürferversuche waren ohne Erfolg, was nicht Wunder zu nehmen braucht, da in Kimberley die Diamanten nur 16,8 Millionstel Prozent der ganzen Masse ausmachen. Nach neusten Nachrichten sollen auch bei Bersaba jetzt Diamanten wirklich gefunden sein. (Glückauf 1903. 39, 553.) *u*

Zwei miocäne Braunkohlenvorkommen in Norddeutschland. Von Schmidt. (Glückauf 1903. 39, 555.)

Die Eisenerzlagerstätten Nordwestafrikas. Von Baum. (Stahl und Eisen 1903. 23, 713.)

Das Eisenstein-Vorkommen bei Neumarkt in Obersteier. Von J. Hörhager. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 337.)

12. Technologie.

Einiges über die Korrosion der Metalle im Seewasser.

Von Diegel.

Nickel-Kupfer-Legierungen mit 42 und 20 Proz. Ni stehen hinsichtlich ihrer Festigkeitseigenschaften weichem Flußstahle sehr nahe. Sie lassen sich warm schmieden, kalt leicht bearbeiten und sind widerstandsfähig gegen die Einwirkung des Seewassers. Andere Kupferlegierungen leiden im Seewasser in metallischer Berührung mit Nickelkupfer verhältnismäßig stark. Kupfer-Zink-Legierungen mit einem Zinkgehalte bis rund 24 Proz. werden im Seewasser noch fast ebenso wie sonstige Kupferlegierungen vorwiegend von außen angegriffen. Bei größerem Zinkgehalte findet neben dem Angriffe von außen auch ein Auslaugen des Zinkes aus der Legierung statt. Die Seewasserbeständigkeit solcher Legierungen wird durch den Zusatz von Nickel erheblich ge-

steigert. Zinkreiche Kupferlegierungen korrodieren im Seewasser in Berührung mit Zinnbronze usw. schnell. Beide Metalle bilden mit Seewasser ein galvanisches Element, in dem erstere Legierung Anode ist. Die Verbindung eines solchen Elementes mit Eisen schützt gegen die Korrosion, und zwar auch dann, wenn das Eisen nur mit der Zinnbronze — der Kathode — in metallischer Berührung steht. Reines Kupfer wird im Seewasser oft leichter angegriffen als solches, das noch andere Metalle und Metalloide in kleinen Mengen enthält. Nach den Untersuchungen ist vermutlich ein erheblicher Gehalt an Arsen von besonderem Vorteile in dieser Hinsicht. Das Anfressen eiserner Schiffspropeller ist wahrscheinlich auf einen elektrischen Strom zurückzuführen, der durch das Rotieren der Propeller im Seewasser entsteht, wie durch Versuche nachgewiesen wurde. Dem Phosphorgehalte des Eisens wurde bisher ein Einfluß auf die Neigung dieses Metalles zur Korrosion nicht zuerkannt. Die ausgeführten Untersuchungen haben aber ergeben, daß derselbe für aus Eisen zusammengesetzte Körper, die mit See- oder Kesselwasser in Berührung kommen, von erheblicher Bedeutung ist. Bestehen solche Körper nämlich aus verschiedenen Eisensorten, von denen die eine reicher ist an Phosphor als die andere, so bildet sich im Seewasser usw. ein galvanisches Element, in dem das phosphorreichere Eisen Kathode ist und mehr oder weniger geschützt wird, während das phosphorärmere Eisen, die Anode, um so stärker leidet. Unterschiede im Phosphorgehalte von 0,05—0,08 Proz., wie sie in der Praxis vorkommen, bewirken bereits, daß das phosphorärmere Eisen etwa zwei- bis dreimal so stark angegriffen wird wie das phosphorreichere, wenn die Oberflächen beider Eisensorten gleich groß sind. Ist die Oberfläche des phosphorärmeren Eisens verhältnismäßig klein, so wird dieses in noch stärkerem Maße angegriffen. Nickelstahl (Nickelflußeisen) bildet im Seewasser mit nickelfreiem Eisen ebenfalls ein galvanisches Element, in dem letzteres Material Anode ist und vorwiegend oder allein angegriffen wird. Nickelstahl mit 6 Proz. Nickel rostet im Seewasser in metallischer Berührung mit nickelfreiem Eisen nur äußerst wenig, Nickelstahl mit 30 Proz. unter gleichen Verhältnissen gar nicht. Um so stärker leidet aber das damit in Berührung stehende nickelfreie Eisen. Auch hierbei ist das Verhältnis der Oberflächen beider miteinander verbundener Eisensorten von Bedeutung. Für den Gewichtsverlust von Platten, die bis zur Hälfte in Seewasser eingetaucht, dabei aber einzeln isoliert waren, ergab sich folgendes Verhältnis:

Flußeisen mit weniger als 0,01 Proz.	= 1000
Nickelstahl mit 6 Proz. Nickel	= 557
„ „ 30 „ „	= 229

Zum Schlusse gibt Verf. Regeln zur Anwendung seiner Untersuchungsergebnisse für die Praxis. (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1903, III—V.)

Aerogengaszentrale in Kehlheim.

Von J. H. Vogel und N. Caro.

Die im November 1902 dem Betrieb übergebene, von der Aerogengasgesellschaft zu Hannover erbaute Zentrale versorgt ein Rohrnetz von 7,5 km mit 104 Straßenlaternen und 80 Häuseranschlüssen. Es kommen Glühlichtbrenner in Anwendung mit den garantierten Leistungen von 40 H.-K. bei 100 l Gasverbrauch bzw. 65 H.-K. bei 150 l. Während der Frostperiode des Winters trat nun ein Versagen dergestalt ein, daß eine große Anzahl der Straßenbrenner völlig erlosch, während die Innenbeleuchtung erhebliche Einbuße der Helligkeit erlitt. Die als Gutachter aufgestellten Verf. beobachteten innerhalb 2 Std. eine allmähliche Abnahme des Heizwertes von 3320 auf 2480 Kal. und eine Abnahme der Helligkeit von 42,2 auf 29,9 H.-K. Die Ursache fand sich in reichlicher Abscheidung von Kohlenwasserstoffdämpfen („Solin“) im Rohrnetz, und es hat den Anschein, als ob diese durch Reibung des Gasstromes in engeren Röhren und in Biegungen vermehrt würde. Die Verf. sind der Ansicht, daß Aerogengas für Fortleitung auf weite Strecken überhaupt nicht geeignet sei. (Acetylen in Wissenschaft u. Industrie 1903, 6, 121.)

Aerogengas und Acetylen.

Von G. Polack.

Unter besonderer Bezugnahme auf vorstehende Abhandlung sucht Verf. die mehrfachen Angriffe der Acetylen-Interessenten gegenüber dem Aerogengase zurückzuweisen. So wird geltend gemacht, daß der Explosionsbereich des Luftgases zwischen 34 und 65 Vol.-Proz. liegt, während bei Acetylen die Grenzen durch 3,35 und 52,3²²⁾ bezeichnet werden. Die schlechten Erfahrungen bei der Aerogengaszentrale in Kehlheim sind zurückzuführen auf ungeeignetes Vergasungsmaterial, schlechte Isolierung eines über eine 80 m lange Brücke führenden Leitungsrohres und zu hohen Feuchtigkeitsgehalt des Gases. Luftgas mit 254 g Solin in 1 cbm fing erst nach stundenlangem Stehen in der Kälte an, etwas Flüssigkeit abzuscheiden. Dieses Gas hatte bei 15° den Heizwert von 3050 Kal. und bei —10° noch 2900 Kal. Aerogengasglühlicht kostet die Kerzenstunde 0,0175 Pf., Acetylenglühlicht dagegen 0,0299, im Schnittbrenner sogar 0,06 Pf. (Journ. Gasbeleucht. 1903, 46, 437.)

²²⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1902, 26, 18.

Zur Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens des Malzes.

Von C. J. Lintner und P. Sollied.

Die Verf. haben in der Ausbildung der früher von Lintner²³⁾ angegebenen Methode ein bequemes Verfahren zur Bestimmung des Verflüssigungsvermögens des Malzes gefunden. 25 g feinerkleinertes Malz werden mit 500 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur 6 Std. extrahiert, das Extrakt wird klar filtriert. 10 g lufttrockene Kartoffelstärke werden im 100 ccm-Kölbchen bis zur Marke mit Wasser übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Von dieser stets gut aufgeschüttelten Mischung bringt man in 10 Reagierröhrchen im Reischauer'schen Stern je 10 ccm. Nun läßt man der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 usw. ccm des Malzauszuges zufließen und verkleistert dann in der Weise, daß man die Gläschen einzeln in ein kochendes Wasserbad hält und durch kräftiges Bewegen das Absetzen der Stärke verhindert. Nun setzt man sämtliche Röhrchen in ein Wasserbad von 65° C. Nach Verlauf von 15 Min. kommen diese in ein kochendes Wasserbad, wo sie 10 Min. verbleiben. Dann kühlt man rasch auf 17,5° C. ab und prüft auf das Verflüssigungsvermögen, indem man die Röhrchen der Reihe nach umkehrt. Das erste Röhrchen, dessen Inhalt dabei rasch abfließt, ist das gesuchte Stadium der Verflüssigung. Das Verflüssigungsvermögen ist = 100, wenn das Röhrchen mit 0,1 ccm Extrakt verflüssigt ist, bei 0,2 ist dann das Verflüssigungsvermögen $\frac{100}{2} = 50$. Es dürfte sich empfehlen, für das Stärkeverflüssigungsvermögen das Zeichen D_s und für das Verzuckerungsvermögen D_r einzuführen. Bei normalen Darrmalzen lag D_s zwischen 40 und 75. Ein bayerisches Darrmalz, welches beim üblichen Laboratoriumsmischverfahren noch nach 60 Min. eine Jodreaktion gab, zeigte $D_s = 22$ und $D_r = 25$. Ersteres ist sehr gering, letzteres normal. In besonders auffälliger Weise zeigte sich diese Erscheinung bei Roggen-, Hafer- und Maismalz. Roggenmalz $D_r = 56,5$ und $D_s = 183,5$, Hafermalz $D_r = 26,7$ und $D_s = 115,6$, Maismalz $D_r = 12,9$ und $D_s = 171,3$. Diese Verhältnisse lassen natürlich auch die Deutung zu, daß im Malze neben diastatischen verzuckernden Enzymen noch besondere verflüssigende vorkommen. (Ztschr. ges. Brauw. 1903, 26, 329.)

Behandlung von Rübensäften mit schwefliger Säure.

Von Wolfmann.

Auf Grund der überaus traurigen Erfahrungen, die Verf. mit dem Steffenschen Verfahren gemacht hat, warnt er dringend vor allen dergleichen Experimenten, die stets mindestens äußerst gefährlich bleiben werden und kein nutzbares Ergebnis versprechen. (D. Zuckerind. 1903, 28, 998.)

Verbesserter Diffusionsbetrieb.

Von Goutière.

Verf. kann sich mit den Vorschlägen Collignons nicht befreunden und zieht als Hauptmittel die Arbeit im luftverdünnten Raume vor. (Bull. Ass. Chim. 1903, 20, 1118.)

Berechnung der Verdampfapparate.

Von Willaime.

Verf. wendet sich gegen Claaßens Kritik und glaubt, die Verschiedenheit des Wärmetransmissions-Koeffizienten könne mehr oder weniger vernachlässigt werden. (Bull. Ass. Chim. 1903, 20, 1145.)

Hierin befindet sich Willaime entschieden in starkem Irrtume.

Über Saffreinigung.

Von Stutzer.

Vergleichende Versuche zeigten, daß die Scheidesaturation auch heute noch das beste, billigste und zuverlässigste Reinigungsverfahren ist; die von Lehmkuhl, Berkefeld, Wagner u. a. vorgeschlagenen (keineswegs neuen!) Mittel zur Eiweißfällung sind unnötig und können durch exakte Arbeit bei genügend hoher Temperatur vollkommen ersetzt werden. (Zentralbl. Zuckerind. 1903, 11, 877.)

Über Saffreinigung.

Von Berkefeld.

Den Angaben Stutzers muß Verf. insofern widersprechen, als nach seiner, auf zweijährige Arbeit gestützten Erfahrung Rübensaft beim Erhitzen mit 1 Vol.-Proz. 1,5-proz. wässriger schwefliger Säure doppelt so viel Albuminate ausscheidet als in rein wässriger Lösung, falls man auf 90° erwärmt. Dieser Punkt ist sehr wesentlich, und ihn erkannt zu haben, betrachtet Verf. als das eigentlich Neue seines Verfahrens. (Zentralbl. Zuckerind. 1903, 11, 932.)

Über Saffreinigung.

Von Lehmkuhl.

Stutzer gegenüber hebt Lehmkuhl hervor, daß er als seine neue Erfindung beansprucht, die Faktoren erkannt zu haben, die es ermöglichen, mit 1 Proz. und noch weniger Kalk behandelte Rohsäfte rasch und regelmäßig durch Filterpressen zu filtrieren; zu diesen gehört u. a. auch der Zusatz von 0,1 Proz. Aluminiumsulfat, der bei 90° C. zur Einwirkung gelangt. (Zentralbl. Zuckerind. 1903, 11, 932.)

²³⁾ Ztschr. ges. Brauw. 1886, 9, 330.

Fabrikation des Kandiszuckers.

Von Nisoli.

Verf. gibt eine Beschreibung des Fabrikationsganges und bespricht die Ausbeuten, die Verluste und die Zersetzungen, die er zu einem großen Teile einer alkoholischen Gärung des gebildeten Invertzuckers zuschreibt. (Bull. Ass. Chim. 1903. 20, 1105.)

An alkoholische Gärung eines stark übersättigten Sirups bei 80–38° C. ist nicht zu denken; im übrigen zeigt Verf., daß er von den modernen Methoden der Kandisfabrikation keinerlei Kenntnisse besitzt.

Verarbeitung des zweiten Produktes.

Von Kubin.

Verf. nimmt das Verfahren, die Füllmasse zweiten Produktes gleich mit in die erste einzumischen, für sich in Anspruch und will großartige Resultate erzielt haben. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 27, 530.)

Steffens neue Verfahren.

Von Schander.

Verf. bestreitet, daß diese Verfahren wirklichen Wert für die Zuckerindustrie oder Landwirtschaft haben, denn die „Separation“ schafft noch neuen Zucker aus Melasse und läßt dabei die Salze usw. verloren gehen, das „Brühverfahren“ aber vermindert die Zuckerausbeute auf Kosten eines Viehfutters, das man billiger und rationeller nach dem alten Preßverfahren oder aus minderwertigen Rüben herstellen könnte. (D. Zuckerind. 1903. 28, 887.)

Steffens neue Verfahren.

Von A.

Verf. geißelt auf das schärfste die Reklame, die in kühnster Weise mit diesen Verfahren getrieben wird, ohne daß irgend welche greifbare Beweise für die vorgebrachten Behauptungen existieren. Es ist durchaus unrationell, heutzutage Melasse zu entzuckern, dagegen einen großen Teil des Zuckers hochgezüchteter Rüben in einem Viehfutter stecken zu lassen, in dem er unmöglich nach Wert bezahlt werden kann, und das man billiger aus Futterrüben zu gewinnen vermag. (D. Zuckerind. 1903. 28, 888.)

Unbestimmbare Verluste der Rübenzuckerfabriken.

Von Abraham.

Der Aufsatz enthält eine ausführliche Auseinandersetzung über die vom Verf. vermuteten Ursachen dieser Verluste, namentlich der von ihm als „biologisch“ bezeichneten. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 855.)

Nachproduktverfahren nach Karlik und Czapikowski.

Von Puvrez.

Verf. bespricht die durch dieses Verfahren, namentlich durch die exakte Filtration und die Verkochung in dem patentierten Vakuum, erzielten Erfolge, die er außerordentlich rühmt und zur Nacheiferung dringend empfiehlt. (Sucr. Belge 1903. 31, 440.)

Aus der Diskussion über den teilweise recht unklaren Vortrag, der vielen Zweifeln begegnet, ist hervorzuheben, daß Aulard, früher einer der größten Anhänger des Steffenschen Wascherfahrens, offen erklärt, dieses überschätzt zu haben und zum Zentrifugieren zurückgekehrt zu sein, das ganz die nämlichen Resultate erreichen läßt.

Rübenzuckerfabrikation in Amerika.

Von Maguin.

Verf. glaubt an eine baldige und rasche weitere Ausdehnung der Fabrikation, um so mehr als die großartigen, im Entstehen begriffenen Bewässerungsanlagen ganz neue, riesige Terrains für den Rübenbau erschließen; es gibt nur eine einzige Schwierigkeit, nämlich die Beschaffung genügender Arbeitskräfte für den Rübenbau (an denen es jetzt noch fehlt, trotz 7–10 Fr. Tagelohn); falls diese überwunden wird, kann Amerika in etwa 15 Jahren als Exportland auf dem Weltmarkte erscheinen. (Journ. fabr. sucre 1903. 44, 21.)

Da Verf. selbst angibt, er habe die Verhältnisse der nordamerikanischen Rübenzuckerindustrie nur wenige Tage und nur in einer einzigen Gegend studieren können, so ist es fraglich, ob seine Ausführungen allgemein zutreffen.

Ausdecken der Brote. Von Kaczorowski. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 11, 857.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Beitrag zur Kenntnis der Erze der Insel Elba.

Nach Sevieri. Von G. Martin.

Die bisher von den Eisenerzen Elbas ausgeführten Analysen sollten nur zur Kennzeichnung der Art der Erze für die technische Verwertung dienen. Sevieri hat nun zum Zwecke der Möllerbestimmung für die in Portovecchio errichteten Hochöfen aus großen Mengen verschiedener Eisenerzsorten von Elba Durchschnittsproben genommen und untersucht. Nachfolgend sind die Resultate angegeben. Nur Capo Pero ist eine Verladestelle, die anderen Namen sind Abbaustellen. Die Erze sind Stückerze.

	Fe gesamt	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Mn	P	S	Glüh- verlust
Rio	64,01	91,44	—	4,01	0,40	0,25	Spur	0,028	—	—
Vigneria	61,99	88,55	—	6,21	0,85	0,41	0,22	0,032	0,051	3,51
Capo Pero	60,33	—	—	5,57	0,91	0,41	0,70	0,074	0,035	5,69
„	62,07	87,91	0,68	5,98	0,68	0,93	—	0,043	—	4,58
„	62,09	86,47	2,02	4,98	1,02	0,71	—	0,041	—	4,24
Calamita	61,19	76,20	10,20	9,78	0,39	0,69	—	0,056	—	—

Alle Erze enthalten über 60 Proz. Eisen. Ist auch der chemische Unterschied nicht sehr groß, so bieten sie doch für den Hüttenmann beträchtliche Ungleichheiten, sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Beschaffenheit, wie ihrer Zusammensetzung. Einige sind porös und enthalten Limonite, andere enthalten viel Magnetit und müssen geröstet werden. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 330.)

Edisons Verfahren zur Trocken-Separation von Gold und Sand.

Von Cloyd M. Chapman.

Edison macht mit einem neuen Windseparator Versuche zur trockenen Aufbereitung von Goldsanden auf der Ortiz-Grube in Neu-Mexiko. Die Aufgaben, die ein solcher Apparat zu erfüllen hat, sind verschiedene. Am einfachsten erwies sich eine Methode, bei welcher der Sand durch einen horizontalen Luftstrom fallen mußte, durch welchen die leichteren Teile abgelenkt wurden. Der Windstrom soll an allen Stellen gleichförmig sein, und er muß kontinuierlich ohne Stöße wirken. Der Apparat besteht aus einem Ventilator, welcher den Windstrom durch eine horizontale Röhre schiebt. Der Wind muß erst durch zwei Siebe streichen, ehe er den von oben einfallenden Sandstrom trifft. Das aufzugebende Sandmaterial muß in der Korngröße gleichartig sein. Einige Versuchsergebnisse, welche Verf. mitteilt, zeigen, daß das Ausbringen im Mittel 95 Proz. beträgt. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 713.)

Die Regeneration verbrauchter Cyanidlauge.

Von Andrew F. Crosse.

Bei der Ausfällung des Goldes aus Cyanidlösungen durch Zink entsteht in der Lösung Kalium-Zinkcyanid. Aus diesem Salz regeneriert Verf. die Cyanlauge durch Ausfällen des Zinkes mit Schwefelnatrium: $K_2Zn(CN)_4 + Na_2S = ZnS + 2KCN + 2NaCN$. In der Kälte ist die Fällung unvollständig, dagegen bei 65° praktisch vollständig. Man fällt mit einer berechneten Menge Schwefelnatrium, welches 95 Proz. des Zinkes niederschlagen würde; setzt man etwas Kalkmilch zu, so ballt sich der Schwefelzinkniederschlag rasch zusammen. Zinksulfid ist zwar ein wenig in Cyankalium löslich, praktisch spielt das aber keine Rolle. Da durch fortwährenden Alkalisulfidzusatz die Lauge sich langsam an Alkali anreichern würde, so benutzt Verf. auch Schwefelwasserstoff zur Fällung, welches er aus abgepreßtem Zinksulfid entwickelt. Mit dem Zink wird noch eine geringe Menge Silber als Sulfid ausgefällt. Verf. laugte mit einer gebrauchten Cyanidlösung (die alles Cyan als $K_2Zn(CN)_4$ enthielt), die Extraktion betrug 83,4 Proz., aber ausgefällt wurden hiervon nur 36 Proz. Dieselbe Lauge extrahierte, nach Reinigung in obiger Weise, 91,7 Proz., und hiervon wurden 96,2 Proz. ausgefällt, so daß 88,2 Proz. Gold ausgebracht wurden. Das obige Verfahren würde also eine fortgesetzte Laugerei gestatten, nur ab und zu brauchte wieder etwas Cyankalium zugesetzt zu werden. Zur Bestimmung des Zinkes in der Cyanidlösung erhitzt man am besten 100 ccm Lauge auf 70°, setzt einen Überschuß von Natriumsulfid hinzu, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, bringt das Filter mit Inhalt in eine verschlossene 150 ccm-Flasche, setzt 30–35 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung hinzu, läßt 100 ccm sehr verdünnte Salzsäure zufließen, schüttelt und titriert nach einigen Minuten mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat den Jodüberschuß zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Jodlösung $\times 0,0035$ sind Gramme Zink in Prozenten. $ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$. $H_2S + J_2 = 2HJ + S$. (Eng. and Mining Journ. 1903. 75, 817.)

Über Veränderungen in der Zusammensetzung des Heizgases zwischen dem Gaserzeuger und dem Ofen.

Von A. Ledebur.

Württemberg hat vor einiger Zeit²⁴⁾ aus der Tatsache, daß im Wärmespeicher die Gase stets einen geringeren Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgehalt, dagegen aber einen größeren Kohlendioxyd- und Wasserstoffgehalt als in der Leitung aufwiesen, den Schluß gezogen, daß Kohlenoxyd bei höherer Temperatur bei verringertem Drucke in folgender Weise: $2CO = C + CO_2$ dissoziieren könne. Verf. weist dagegen zunächst auf die Tatsache hin, daß bei höherer Temperatur Kohlenstoff und Kohlendioxyd sich leicht in Kohlenoxyd umsetzen: $C + CO_2 = 2CO$. Er sieht die Veranlassung zur Anreicherung des Kohlensäure- und Wasserstoffgehaltes unter gleichzeitiger Abnahme des Kohlenoxydes in einer Verbrennung des Kohlenoxydes durch mitgeführten Wasserdampf: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Auch Methan kann durch Wasserdampf in Kohlendioxyd und Wasserstoff umgewandelt werden: $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H$. In beiden Fällen ist eine hohe Temperatur nötig, welche aber im vorliegenden Falle vorhanden war. Die Raumbildung ist jedenfalls auf einen teilweisen Zerfall des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff zurückzuführen und ebenso auf die Einwirkung von Einflüssen, welche nur eine unvollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe bewirken (z. B. Eintritt kalter Luft). (Stahl u. Eisen 1902. 23, 693.)

Über den schwedischen Eisenerzbergbau. Von A. Zsigmondy. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 285, 300.)

Gasanalytische Durchrechnung eines deutschen Hochofens auf graues Gießereiroheisen. Von C. Waldeck. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 670.)

²⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 119.

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Die elektromotorische Kraft der Daniellschen Ketten.**

Von E. Cohen und J. W. Commelin.

Im Gegensatz zu Versuchsergebnissen, die Chaudier an Daniellschen Ketten mit verdünnter Zinksulfatlösung und bei 15° C. gesättigter Kupfersulfatlösung erhalten hat, sind die Verf. bei Wiederholung der Versuche zu den Resultaten gekommen, daß die elektromotorische Kraft dieser Ketten bei Zunahme der Konzentration der Zinksulfatlösungen, wenn die sonstigen Verhältnisse ungeändert bleiben, abnimmt, ohne daß ein Maximalwert eintritt, und daß ihr Verlauf der von Nernst gegebenen Gleichung folgt. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 431.) *d*

Beiträge zur Kenntnis der quantitativen elektrolytischen Metallabscheidung.

Von P. Denso.

Die Möglichkeit, die verschieden hohen Zersetzungsspannungen von Metallsalzen zur quantitativen Metalltrennung zu benutzen, wendet Verf. auf die Trennung des Kupfers in saurer Lösung von anderen Metallen, wie Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, an. Da die Zersetzungsspannung der Kupfersulfatlösung in normaler Konzentration bei 20° nach Jahn 1,48 V. beträgt, die der anderen in Betracht kommenden Salze aber 2 V. um ein wenig übertrifft, so läßt sich die Trennung unter Anwendung der im Bleisammler gegebenen elektromotorischen Kraft von 2 V. leicht bewerkstelligen. Verf. fand nun, daß sich die dazu nötige Zeitdauer durch Platinierung der Anode und gutes Durchrühren des Elektrolyten auf die Hälfte der ohnedies notwendigen zurückführen ließ, daß so die quantitative elektrolytische Trennung und Bestimmung des Kupfers neben Cadmium oder Nickel wesentlich vereinfacht wurde, und daß sich auch kleine Mengen Cadmium rasch und bequem bestimmen ließen, wenn viel Zink in der Lösung anwesend war. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 463.) *d*

Über die elektrolytische Reduktion von *p*-Nitrotoluol in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd.

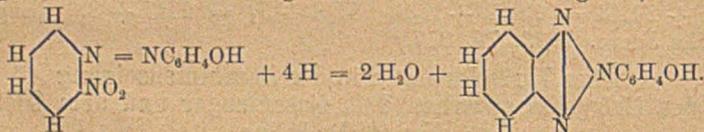
Von E. Goecke.

Bei seinen Versuchen über die in der Überschrift bezeichnete Reduktion hatte Löb²⁵⁾ zwei Körper erhalten, von denen der eine *p*-Dimethyltoluidin war, der andere vorläufig als Dimethylenditoluidin angesprochen wurde. Ältere Versuche von Troeger ließen diese Annahme als fraglich erscheinen, und Verf. stellte sich deshalb die Aufgabe, die nach Löbs und Troegers Methode sich ergebenden beiden Körper miteinander zu vergleichen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben die Richtigkeit der Löbschen Annahme. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 470.) *d*

Ein Verfahren zur Darstellung von Phentriazolen.

Von K. Elbs und W. Keiper.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion von *o*,*p*- und *m*-Nitrozokörpern haben die Verf. gefunden, daß dabei sich die *o*-Nitrozoverbindungen ganz anders verhalten als die *p*- und *m*-Isomeren und glatt in Phentriazole übergehen, z. B.



Ebenso gut wie an einer Nickeldrahtkathode in schwach alkalischer Lösung gelingt die Schließung des Triazolringes auch bei chemischer Reduktion mit Zinkstaub beim Erwärmen der alkalischen Lösung des *o*-Nitrozokörpers. Die Verf. haben elektrolytisch an einer Nickeldrahtkathode Phenolphentriazol und Salicylsäurephentriazol, sowie das α -Naphtholphentriazol dargestellt. (*Journ. prakt. Chem.* 1903. 67, 580.) *d*

Die Abhängigkeit des Isolationsvermögens des Öles von der Temperatur und von Verunreinigungen.

Von J. W. Langley.

Über diesen Gegenstand hat Verf. mit 10 Ölsorten eine Reihe von Versuchen angestellt und gefunden, daß bei gewöhnlichen Temperaturen der Widerstand reiner Öle ein sehr hoher ist, mit einem geringen Gehalte von Verunreinigungen aber abnimmt, daß er innerhalb der Versuchsgrenzen die Natur eines Übergangswiderstandes hat und, wenn auch in engen Grenzen, sich mit dem Abstände der Elektroden ändert, daß er zwar nicht eine direkte Funktion der Temperatur ist, sich aber doch im allgemeinen im umgekehrten Sinne mit ihr ändert, und daß er für Temperaturen, bei welcher die Zersetzung des Öles beginnt, konstant oder nahezu konstant ist. (*Electr. World and Eng.* 1903. 41, 745.) *d*

Über die Fortschritte der Elektrometallurgie.

Von Heinrich Paweck.

Es sollen hier nur 2 neue Angaben herausgehoben werden. Ein Verfahren von Taddei bezweckt die Herstellung von Aluminium unter

²⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1898. 22, 108.

Verwendung von Natrium auf folgendem Wege: Bauxit wird entwässert und mit Teer gemengt. Dann wird Kochsalz bei 1000° geschmolzen und mit 4½ V. elektrolysiert. Der vorbehandelte Bauxit kommt in einen auf 1300—1500° erhitzten Raum, in welchen das Chlor der Elektrolyse eingeleitet wird: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 6\text{Cl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$ (über 700° AlCl_3 , unterhalb Al_2Cl_6). Die AlCl_3 - und CO -Dämpfe gelangen in einen kalten Raum, wo sie mit Natriumdampf zusammentreffen: $2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO} + 6\text{Na} = 2\text{Al} + 3\text{CO} + 6\text{NaCl}$. Das Natriumchlorid geht wieder in den Prozeß zurück. — Von einer Entzinnungsanlage sind dem Verf. folgende Angaben gemacht worden. Verarbeitet werden Abfälle mit 7 Proz. (?) Zinn, als Elektrolyt dient 10—12-proz. Natronlauge, welche auf 60—70° erwärmt wird. Die Erwärmung geschieht in einem amerikanischen Cottagekessel. Als Anoden dienen Eisenkörbe, als Kathoden Eisenbleche, auf denen sich das Zinn schwammförmig abscheidet. Die Spannung beträgt anfänglich 1 V., gegen Ende 1,5—2 V.; die Stromdichte 100 A. pro 1 qm. Der Zinnschwamm wird abgeschabt, gewaschen, gepreßt und geschmolzen, oder besser im Reduktionsofen reduziert, da beim Einschmelzen der Kuchen 20—30 Proz. Zinnsche fallen. Das Zinn enthält etwa 1,5 Proz. Blei und muß raffiniert werden. Ein Dynamo mit 8 V. und 800 A. (6,4 KW.) liefert in einer Woche durchschnittlich 100—125 qm entzinntes Blech. Der Elektrolyt enthält stets 0,9—1,2 Proz. Zinn in Lösung und kann nach Zugabe von Ätznatron monatlang benutzt werden. (*Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw.* 1903. 51, 323, 341.) *u*

16. Photochemie. Photographie.**Über die Wirkungen des Acetonsulfits.**

Von Lüppe-Cramer.

Verf. hat Untersuchungen darüber angestellt, inwieweit die angebliche Eigenschaft des von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld in die photographische Praxis eingeführten Acetonsulfits (richtiger „Acetonbisulfits“), „bisher unzugängliche photographische Gebiete erschlossen zu haben“, zutreffend ist. Ein Vergleich des Acetonbisulfits mit dem Kaliummetabisulfid im Entwickler ergab, daß sich Lösungen äquivalenter Mengen dieser beiden Substanzen bei der Verwendung zu Entwicklern absolut gleich verhalten. Durch die als Alkali benutzte Soda wird dabei das Aceton quantitativ abgespalten. Selbst in sehr großer Menge übt dasselbe in Entwicklern normalen Alkaligehaltes keinerlei Einfluß aus. Bei der Prüfung des Acetonbisulfits als Ersatz des Natriumsulfits zeigte sich bei der Entwicklung, daß die mit Acetonsulfid angesetzte Lösung erheblich langsamer arbeitet, als die mit Natriumsulfid, daß sie bei länger fortgesetzter Hervorrufung aber genau dasselbe Bild ergibt, wie der mit Natriumsulfid angesetzte Entwickler. Bei der Umsetzung des Bisulfits mit Soda bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3 \text{ Bicarbonat,} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

welches die Entwicklung verlangsamt, ohne auf das Endergebnis einen Einfluß auszuüben. Auch in bezug auf die Konservierungsfähigkeit konnte Verf. in dem Acetonsulfid gegenüber dem Natriumsulfid keinerlei Vorzug feststellen. (*Phot. Korr.* 1903. 40, 419.) *f*

Tonung von Kopien auf Celloidin-Mattpapier.

Von E. Valenta.

Verf. empfiehlt folgende Vorschrift: Die kräftig kopierten Bilder werden kurze Zeit gewässert, in einer 10-proz. Lösung von Chlornatrium vorgebadet und dann getont in einem Bade, bestehend aus 1 g Kalium-Palladiumchlorür in 2000 cem Wasser, dem man noch 15 cem Phosphorsäure (spez. Gew. 1,12) zusetzt. Die Bilder nehmen darin je nach der Dauer der Einwirkung einen rotbraunen, Sepia- oder braunschwarzen Ton an. Wässerung und Fixierung wie üblich. (*Phot. Korr.* 1903. 40, 306.) *f*

17. Gewerbliche Mitteilungen.**Terri-Ventilator.**

Für Lüftungsanlagen aller Art, zum Luft-Einblasen ebenso -Absaugen wird der Terri-Ventilator mit direktem Dampfturbinen-Antrieb der Maschinenfabrik Otto Hörenz-Dresden empfohlen. Dieser ist bei sehr geringem Dampfverbrauch in seiner Leistung und Tourenzahl jederzeit ganz beliebig regulierbar, bedarf keiner Transmission, Riemen, Vorgelege usw. und ist in einen Kanal oder eine Rohrleitung einschaltbar, so daß er nicht in dem Raume zu stehen braucht, für welchen er benutzt werden soll. Die kleine Dampfturbine, durch welche der Ventilator getrieben wird, ist am Ende der Ventilatorwelle angebracht. Für Zimmer-ventilatoren genügt eine Niederdruckdampfheizung von etwa 1/10 at; für größere Leistungen sind Mitteldruck- und Hochdruck-Ventilatoren zu verwenden. *c*

Über phosphorfreie, überall fängende Zündhölzer. Von G. Kaßner. (*Apoth.-Ztg.* 1903. 18, 477.)