

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 5. September 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 71.)

No. 15. 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.

### Das Atomgewicht des Lanthans.

Von Harry C. Jones.

Verf. wendet sich gegen die Veröffentlichung von Brauner und Pavliček<sup>1)</sup> und bespricht die möglichen Fehlerquellen bei der Untersuchung von Brauner. Als Mittelwert der Resultate einer neuen Reihe von Versuchen hat Verf. die Zahl 138,80 erhalten. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 92.)  $\delta$

### Zur Verbrennung des Magnesiums.

Von A. C. Christomanos.

Nur unter ganz günstigen Umständen (z. B. in reinem Sauerstoffgase) verbrennt Magnesium-Band oder -Draht oder -Pulver an der Luft glatt zu Magnesiumoxyd (MgO). Berührt die Magnesiumflamme irgendwie die Glaswand des Apparates, in welchem die Verbrennung vorgenommen wird, oder eine Marmorplatte oder sonst einen festen und kalten Körper, so setzt sich darauf aus der Flamme ein von feinem, weißem Magnesiumstaube umgebener bleigrauer bis tiefschwarzer Fleck ab. Verf. hat diesen Beschlag genauer untersucht; er besteht — mit geringen Schwankungen je nach der Art der Bereitung — aus 22 Proz. höchst fein verteiltem Magnesiummetall mit 78 Proz. Magnesiumoxyd und läßt sich in verschlossenen Gefäßen unbeschränkt lange aufbewahren, ohne daß er sich verändert. Mit Wasser entwickelt das dunkelgraue Pulver Wasserstoff und wandelt sich schließlich in einen beinahe weißen, voluminösen Niederschlag von Mg(OH)<sub>2</sub> um. Eine Trennung des Oxydes im Beschlagpulver vom metallischen Magnesium gelang noch am besten auf mechanischem Wege durch Schlämmen mit absolutem Alkohol, dagegen nicht mittels kohlensauren Wassers oder durch Überführen des Magnesiums in Amalgam. Der Beschlag des Magnesiumdampfes enthält auch leicht nachweisbare Spuren von Magnesiumnitrid, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2076.)  $\beta$

### Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der niedrigst schmelzenden Mischungen anorganischer Salzpaare.

Von Otto Ruff und Wilhelm Plato.

Gelegentlich einer Arbeit, bei der es sich darum handelte, unter Gemischen von Calciumsalzen (z. B. CaCl<sub>2</sub>.CaF<sub>2</sub>) dasjenige mit dem niedrigsten Schmelzpunkte ausfindig zu machen, fanden die Verf. in der Zusammensetzung der Gemische, wenn diese den niedrigsten Schmelzpunkt hatten, merkwürdige Regelmäßigkeiten. Sie suchten diese an immer neuen Salzpaaren weiter zu verfolgen und erhielten schließlich ein Zahlenmaterial, welches die Erstarrungskurven von etwa 35 binären und ternären Salzmischungen umfaßt. Diese werden in vorliegender Arbeit wiedergegeben. Eine Erklärung für die beobachteten Regelmäßigkeiten oder das abweichende Verhalten einzelner Salzpaare läßt sich zurzeit weder aus der Phasenregel, noch aus thermodynamischen Prinzipien ableiten. Wengleich sich auch mit Sicherheit noch kein allgemeineres Gesetz aus den mitgeteilten Regelmäßigkeiten erkennen läßt, so bleibt es doch überraschend, wie weit diese sich bei Salzmischungen mit einheitlichem Kation verfolgen lassen. Ein endgültiger Beweis ist erst von genaueren Untersuchungen zu erwarten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2357.)  $\beta$

### Versuche über

### Radioaktivität und die Entstehung von Helium aus Radium.

Von Sir William Ramsay und Frederick Soddy.

1. Versuche über die Radioaktivität der inerten Gase der Atmosphäre. Die Verf. haben experimentell nachweisen können, daß die einatomigen inerten Gase der Atmosphäre keine eigene Radioaktivität besitzen, was mit den Auslassungen anderer Autoren übereinstimmt, daß nämlich das Entladungsvermögen der Luft durch fremde Radioaktivität veranlaßt wird. 2. Versuche über die Natur der radioaktiven Emanation von Radium. Die Verf. haben gefunden, daß die Radiumemanation im Gemisch mit Sauerstoff über Alkali einer längeren Zeit andauernden Wirkung des elektrischen Funkens Wider-

stand leistet, ebenso mehrere Stunden der Einwirkung eines erhitzten Gemisches aus Magnesiumpulver und Kalk. Das Entladungsvermögen war nach dieser Behandlung unverändert erhalten geblieben, und wofür eine beträchtliche Menge von Radium verwendet wurde, war es möglich, das Selbstleuchten des Gases als einen optischen Beweis für seine Widerstandskraft zu verwenden. Die Emanation kann als ein Gas behandelt werden; sie kann mittels einer Töplerschen Luftpumpe extrahiert werden, man kann sie in einer U-Röhre, die mit flüssiger Luft umgeben ist, kondensieren usw. Die Emanation veranlaßt chemische Umsetzungen in ähnlicher Weise wie die Radiumsalze selbst. 3. Vorkommen von Helium in den von Radiumbromid entwickelten Gasen. Das von 20 mg reinen Radiumbromides durch Auflösen in Wasser entwickelte Gas, welches hauptsächlich aus Wasserstoff und Sauerstoff bestand, wurde auf Helium geprüft, nachdem Wasserstoff und Sauerstoff daraus entfernt waren. Das Gas wurde in eine kleine Vakuumröhre gebracht und zeigte darin das Spektrum von Kohlendioxyd. Die Vakuumröhre stand mit einer kleinen U-Röhre in Verbindung, letztere wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Dies verringerte den Glanz des CO<sub>2</sub>-Spektrums, und es erschien die D-Linie des Heliums. Bei weiteren Versuchen wurde das Spektrum des Heliums erhalten. 4. Erzeugung von Helium durch Radiumemanation. Die aus 50 mg Radiumbromid erhaltene Maximalmenge der Emanation wurde mit Hilfe von Sauerstoff in eine in flüssiger Luft gekühlte U-Röhre übergeführt, und jener wurde durch eine Pumpe abgesaugt. Es wurde dann mit etwas frischem Sauerstoff nachgewaschen, welcher wieder abgesaugt wurde. Die an die U-Röhre angeschmolzene Vakuumröhre zeigte nach Entfernung der flüssigen Luft keine Spur von Helium. Das Spektrum war offenbar ein neues, wahrscheinlich das der Emanation; dies wird weiter untersucht. Nach dem Stehenlassen vom 17. bis 21. Juli d. J. trat das Heliumspektrum auf, und es wurden die charakteristischen Linien beobachtet. Am 22. Juli wurden die gelbe, die grüne, die beiden blauen und die violette Linie gesehen und daneben die 3 neuen Linien, die auch in dem aus Radium erhaltenen Helium zugegen sind. (Chem. News 1903. 88, 100.)  $\gamma$

Die Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz. Von Franz Goldschmidt. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 88.)

Beschreibung eines Bombenkalorimeters und die Methode seiner Verwendung. Von W. O. Atwater und J. F. Snell. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 659.)

Über die intensiv durchdringenden Radiumstrahlen. Von R. J. Strutt. (Chem. News 1903. 88, 101.)

Ein neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs. Von K. Olszewski. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau 1903, 241.)

Eine Methode zum Kalibrieren von Büretten. Von D. W. Horn und E. M. Van Wagener. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 96.)

Die Beziehungen, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Molekulargewichten des *p*- und *m*-Nitrosobenzaldehyds bestehen. Von F. J. Alway und W. D. Bonner. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 111.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Über die Bromide des Schwefels.

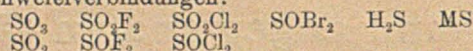
Von Otto Ruff und Georg Winterfeld.

Von den Bromiden des Schwefels ist bisher nur das Schwefelbromür S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> wirklich dargestellt und als einheitliche Verbindung charakterisiert. Die Verf. haben es nun unternommen, durch genaue Untersuchungen der Schmelzpunkte und Dampftensionen von Schwefelbromgemischen die Existenzfähigkeit höher bromierter Verbindungen festzustellen. Dabei haben sich jedoch keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz höher bromierter Schwefelverbindungen ergeben. Das ist nicht überraschend, da die Bindung dieser Elemente bereits im Schwefelbromür eine ziemlich lose ist. Die Verf. glauben deshalb annehmen zu können, daß sie überhaupt nicht existenzfähig sind. Das Schwefeltetrabromid dürfte darum aus der Literatur zu streichen sein. Als chemische Verbindungen sind mit Sicherheit also bisher nur die folgenden Halogenschwefelverbindungen charakterisiert: SF<sub>6</sub>, SCl<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, während Jod und Schwefel

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 245; Journ. Chem. Soc. 1902. 81, 1243.



nach den Versuchen von Mc Ivor bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen vermutlich überhaupt keine Verbindungen in atomistischem Verhältnis eingehen, denen ein Existenzgebiet von bestimmter Ausdehnung zukäme. Stellt man hierzu noch einige der wichtigsten Schwefelverbindungen:



so ergibt sich in ausgesprochenster Weise die Abhängigkeit der Valenz des Schwefels von dem Charakter der mit ihm in Verbindung tretenden Elemente. Zweiwertig erscheint er danach nur noch in Verbindung mit den elektropositiveren Elementen, dem Wasserstoff, den Metallen und den elektropositiveren Metalloiden, während er den elektronegativeren Elementen gegenüber offenbar nur sechs- und vierwertig ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2437.)

### Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrome.

Von Ferdinand Glaser.

Verf. ist bei seiner eingehenden Untersuchung über die Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrome zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Reduktion eines jeden Metalloxydes beginnt bei einer ziemlich bestimmten Temperatur, der Reduktionstemperatur. 2. Bei verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles wird erst die höchste, danach bei einer höheren Temperatur die nächst tiefere Stufe reduziert und so fort. 3. Die Reduktionstemperaturen der Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleies, Cadmiums, Nickels, Kobaltes, Eisens, Mangans und Zinks wurden bestimmt und der Verlauf der Reduktion nachgewiesen. 4. Die Art, wie der Wasserstoff auf die Oxyde derjenigen Metalle einwirkt, deren Verwandtschaft zu Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur geringer ist als die des Wasserstoffs, wurde beim Silberoxyd untersucht. Es ergab sich, daß durch das Oxyd keine spezifisch katalytische Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübt werden kann, da es auf ein Knallgasgemisch, in dem doch der Druck des Sauerstoffs gegenüber der Dissoziationsspannung des Oxydes bei dessen Reduktionstemperatur viel bedeutender ist, nicht katalytisch beschleunigend einwirkt. Man muß daher wohl annehmen, daß sich bei der Reduktion des Silberoxydes der Wasserstoff mit dem vom Oxyd atomistisch abgeschiedenen Sauerstoff vereinigt. 5. Auf Grund der verschiedenen Reduktionstemperaturen wurde eine analytische Bestimmung einzelner Metalloxyde nebeneinander ausgeführt, nämlich: Kupfer—Zink, Kupfer—Eisen, Kupfer—Nickel und Kupfer—Silber. Diese Bestimmungen besitzen hinreichende Genauigkeit. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 1.)

### Beiträge zur Kenntnis von Metallammoniakhydroxyden.

Von W. Bonsdorff.

Verf. hat die komplexen Ammoniakhydroxyde von Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium und Silber auf verschiedenen Wegen untersucht: I. Potentialmessungen. Nach diesen kommt dem komplexen Kation des Cadmiumammoniakhydroxydes sehr wahrscheinlich die Formel  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$  und dem des Zinkammoniakhydroxydes die Formel  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$  zu. II. Leitfähigkeitsmessungen. Diese deuten an, daß in der Stärkefolge nach Silberammoniakhydroxyd Cadmiumammoniakhydroxyd folgt; bedeutend schwächer erscheinen die Basen Kupfer- und Nickelammoniakhydroxyd, während Zinkammoniakhydroxyd eine sehr schwache Base darstellt. III. Hydroxylionenmessungen. Die dilatometrische Methode scheint keinen exakten Maßstab für die Hydroxylkonzentration darzustellen. IV. Löslichkeitsmessungen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2322.)

### Die basischen Oxalate des Wismuts.

Von F. B. Allan.

Das etwas basische Oxalat enthaltende neutrale Oxalat wurde mit Wasser oder Oxalsäurelösungen verrührt. Die Zusammensetzung der festen Bestandteile wurde danach durch Analyse der Flüssigkeitsphase bestimmt. Bei 50° ist das basische Salz im Gleichgewichte mit Oxalsäurelösungen bis zu 0,085-normal und bei 75° bis zu mindestens 0,135-normal. Das bei diesen Versuchen erhaltene basische Salz hatte die Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{C}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ . Wird dieses basische Salz mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt, so erhält man ein neues basisches Salz von der Zusammensetzung  $3\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{C}_2\text{O}_3$ . Ferner wurde neutrales Wismutoxalat mit Lösungen von Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat verrührt. Die Reaktion verlief aber sehr langsam, und man erhielt schwer ein Gleichgewicht. Die Zusammensetzung der gewonnenen festen Körper zeigte das Vorhandensein von Doppelsalzen an, denen die Formeln:  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zukamen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 722.)

### Ein neues Doppeloxalat des Wismuts und Kaliums.

Von F. B. Allan und J. S. De Lury.

Durch Kochen von Wismutoxalat mit einer 20-proz. Kaliumoxalatlösung, Filtrieren der heißen Lösung und Abkühlen dieser wurden kleine weiße Krystalle erhalten. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel eines Doppelsalzes  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $9,5\text{H}_2\text{O}$ . Souchay und Lensson hatten ein Doppelsalz von der Formel  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_3\text{7K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $24\text{H}_2\text{O}$  beschrieben und aus der Mutterlauge dieses Salzes einen Nieder-

schlag von der Zusammensetzung  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $11\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $24\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Svensson hat ein Doppelsalz von der Formel  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 728.)

### Ein neues Doppeloxalat vom Wismut und Ammonium.

Von F. B. Allan und T. A. Phillips.

Souchay und Lensson haben durch Auflösen von Wismutoxalat in konzentrierter heißer Ammoniumoxalatlösung ein Doppelsalz erhalten, dem sie die Formel  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $9(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $24\text{H}_2\text{O}$  beilegen. Da ihre Analysen nicht genau stimmen, so haben die Verf. der vorliegenden Arbeit die betr. Untersuchung wiederholt. Sie kochten eine 4-proz. Ammoniumoxalatlösung mit Wismutoxalat unter Benutzung eines Rückflußkühlers etwa  $1/2$  Std. und filtrierten heiß. Beim Abkühlen setzte diese Lösung kleine weiße Krystalle ab. Die Analyse ergab für die Zusammensetzung dieser Krystalle Zahlen, die zur Formel  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  führten. Wismutoxalat ist nur schwach löslich in Ammoniumoxalatlösung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 728.)

### Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen.

Von Carl Renz.

Verf. gibt unter Ausfüllung einiger Lücken eine geordnete Zusammenstellung von Verbindungen der Metallhaloide mit Pyridin und Chinolin, da diese Basen nach allgemeinen Erfahrungen am leichtesten derartige Komplexe liefern. Die Ausfüllung der Lücken bezieht sich auf die Herstellung von Salzen der genannten Basen mit Indium-, Niob-, Ruthenium-, Iridium-, Beryllium-, Thallium-, Gold- und Uranhaloiden. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 100.)

### Doppelhaloide des Tellurs mit den Alkaloiden.

Von Victor Lenher und Winifred Titus.

Früher war gezeigt worden<sup>2)</sup>, daß sich das Chlorid und das Bromid von Tellur mit den Salzen der Amine verbinden und eine Reihe von Doppelsalzen bilden vom Typus  $\text{H}_2\text{TeCl}_6$  bzw.  $\text{H}_2\text{TeBr}_6$ . Anders verhalten sich in dieser Hinsicht die Alkaloide. In einigen Fällen verbindet sich 1 Mol. des Alkaloides mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{TeCl}_6$  oder  $\text{H}_2\text{TeBr}_6$ , während in anderen Fällen sich 2 Mol. der Alkaloide mit 1 Mol. der Tellurhalogensäuren verbinden. In der Regel scheinen die Salze dem Typus von Verbindungen zu folgen, welche  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit den Alkaloiden bildet, z. B. treten mit Chinin die Salze auf:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{TeCl}_6$ , während bei Morphin  $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{TeCl}_6$  analog ist der Verbindung  $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Jedoch kristallisiert gewöhnlich das Chlorplatinat mit Krystallisationswasser, während diese neuen Verbindungen wasserfrei sind. Das Verfahren zur Bildung dieser Verbindungen besteht darin, daß man eine starke Tellurdioxydlösung in Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zu einer konzentrierten Lösung der Alkaloide in der entsprechenden Säure hinzugibt. Die Doppelsalze kristallisieren gut und sind bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, durch Wärme werden sie leicht zersetzt. Wasser zersetzt sie alle unter Fällung von telluriger Säure, während verdünnte Säuren sie leicht auflösen. Die Alkaloide bilden mit Tellurchlorid gelbe Chloride, mit Tellurbromid rote Bromide. Die Verf. haben von Chinin, Strychnin, Morphin, Theobromin und Brucin Doppelchloride, von Chinin, Cocain, Brucin und Morphin Doppelbromide dargestellt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 730.)

Über die Legierungen des Quecksilbers. Von N. A. Puschin. Hierüber ist bereits berichtet worden<sup>3)</sup>. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 201.)

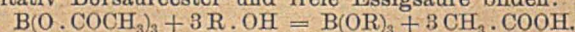
Über Pentamminnitrosokobaltsalze. Von Julius Sand und Otto Genßler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2083.)

## 3. Organische Chemie.

### Über gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen Säuren.

Von Amé Pictet und Antonine Geleznoff.

Durch Erwärmen von Borsäureanhydrid (oder auch Borsäure) und Essigsäureanhydrid entsteht das neutrale Essigsäure-Borsäureanhydrid:  $\text{B} \begin{cases} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$  schöne breite, sehr hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 121°. Die Alkohole wirken auf das gemischte Anhydrid (in analoger Weise wie Wasser) derart, daß sich quantitativ Borsäureester und freie Essigsäure bilden:



Bei der Einwirkung von Phenol auf Essigsäure-Borsäureanhydrid entsteht Triphenylborat,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol liefern in entsprechender Weise Tri- $\alpha$ - bzw. Tri- $\beta$ -naphthylborat. — Viele organische Säuren (Ameisensäure und Oxalsäure ausgenommen) reagieren mit dem Essigsäure-Borsäureanhydrid in der Weise, daß Essigsäure frei gemacht wird und das gemischte Anhydrid der Borsäure und der angewandten Säure entsteht:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3\text{B} + 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH} = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO})_3\text{B} + 3\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . Man braucht nur das Gemisch der beiden Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, die gebildete Essigsäure durch Destillation zu entfernen und das zurückbleibende Anhydrid, wenn es fest ist, durch

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 106; Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 136.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 150.



Krystallisation aus Aceton oder Benzol zu reinigen. So haben die Verf. gemischte Anhydride der Borsäure mit Trichloressigsäure, *norm.*-Buttersäure, Isovaleriansäure, Stearinsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2219.)  $\beta$

### Über Acetylchromsäure.

Von Amé Pictet und P. Genequand.

Die Verf. haben gezeigt, daß sich Essigsäure mit verschiedenen anorganischen Säuren zu wohldefinierten Verbindungen vereinigt, nämlich mit Salpetersäure<sup>4)</sup>, ferner mit Phosphorsäureanhydrid, Metaphosphorsäure, Schwefelsäureanhydrid, Arsenitrioxid, Chromsäure und Borsäureanhydrid<sup>5)</sup>. In der vorliegenden Mitteilung wird im besonderen über die Acetylchromsäure  $\text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  berichtet. Diese wird erhalten durch Versetzen der essigsäuren Lösung von Chromsäure in der Kälte mit Benzol, Chloroform oder besser Tetrachlorkohlenstoff. Sie stellt eine dunkelbraune, völlig amorphe Masse dar, die sich nicht in den krystallinischen Zustand überführen ließ. Sie ist gegen Wärme sehr unbeständig; wird sie in einem Reagensglase langsam erhitzt, so zersetzt sie sich bei 140° plötzlich und verbrennt auf einmal unter Hinterlassung einer sehr voluminösen und stark aufgeblähten Masse von fein verteilter, grünem Chromoxyd. Von kaltem Wasser wird die Acetylchromsäure (wie von Aceton und Essigäther) leicht gelöst, aber unter gleichzeitiger Spaltung in ihre beiden Komponenten; dieselbe Zersetzung erfährt sie auch beim Liegen an feuchter Luft. Durch Lösen von Chromsäure in Buttersäure haben die Verf. eine der Acetylchromsäure ähnliche Verbindung  $\text{CrO}_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$  erhalten, dagegen nicht mit Valeriansäure und Ameisensäure. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2215.)  $\beta$

### Über die Einwirkung des Stickstoffdioxydes auf organische Magnesiumverbindungen.

Von H. Wieland.

Die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf organische Magnesiumverbindungen führt nicht, wie man analog dem Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd erwarten könnte, zu Verbindungen der Formel  $\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix} \text{OH}$ ;

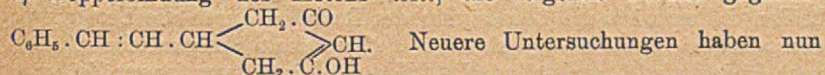
vielmehr verläuft der Prozeß unter Reduktion des Stickstoffdioxydes, es entstehen in glatter Reaktion Abkömmlinge des dreiwertigen Stickstoffs, und zwar  $\beta\beta$ -dialkylierte Hydroxylamine,  $\text{R} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ . Man erhält also merkwürdigerweise aus dem freien Radikal  $\text{NO}_2$  dieselben Körper, welche auch die Nitroparaffine  $\text{R} \cdot \text{NO}_2$  mit organischen Zink- und Magnesiumverbindungen liefern. Verf. beschreibt eingehend die Darstellung des  $\beta\beta$ -Dialkylhydroxylamins, indem er eine Lösung von (5 Proz.)  $\text{NO}_2$  in Äther unter guter Kühlung zu einer Lösung von Magnesium in Jodäthyl eintropfen ließ. Es bildet sich eine ölige, schwach grünlich gefärbte Doppelverbindung, wahrscheinlich von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{MgJ} \end{matrix}$ , die durch Wasser zersetzt wird; das so entstehende Diäthylhydroxylamin wird isoliert als Oxalat. Die freie Base ist eine wasserklare, unangenehm fäulnisartig riechende Flüssigkeit, die unter 86 mm Druck bei 76° übergeht. — Verf. hat auch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf aromatische Magnesiumverbindungen untersucht. Stickstoffdioxyd reagiert mit Brombenzoldmagnesium ebenfalls heftig; man erhält eine schön dunkelviolett gefärbte, krystallinische Doppelverbindung. Zersetzt man diese vorsichtig durch Wasser, so läßt sich eine ölige Säure gewinnen, die mit Alkalien und Ammoniak prächtige rotviolette Salze bildet. Die freie Säure, die noch nicht rein erhalten werden konnte, ist äußerst empfindlich. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2315.)  $\beta$

### Anlagerung

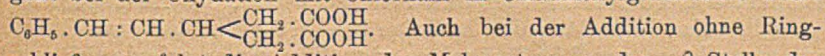
#### von Malonester an $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester.

Von D. Vorländer.

Vor einiger Zeit hat Verf. aus Cinnamylidenaceton und Malonester verschiedene Hydroresorcinderivate dargestellt und dem Cinnamylhydroresorcin unter der Voraussetzung, daß der Malonester an die  $\alpha\beta$ -Doppelbindung des Ketons tritt, die folgende Formel gegeben:



ergeben, daß jene Auffassung zutreffend ist. Cinnamylhydroresorcin geht bei der Oxydation mit Chlorkalk in Cinnamylglutarsäure über:



schließung erfolgt die Addition des Malonesters an der  $\alpha\beta$ -Stelle der ungesättigten Verbindung: Aus Cinnamylacrylsäureester und Malonester entsteht die gleiche Cinnamylglutarsäure wie aus dem Hydroresorcin. Ferner erhält man aus Cinnamylidenacetophenon und Malonester die Ketonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , welche bei der Oxydation mit Permanganat in Phenacylbernsteinsäure und Benzoesäure zerfällt. Der Malonester verbindet sich demnach bei diesen Additionsreaktionen mit den

mittleren  $\alpha\beta$ -Kohlenstoffen der Kombination  $\overset{\delta}{\text{C}} : \overset{\gamma}{\text{C}} : \overset{\beta}{\text{C}} : \overset{\alpha}{\text{C}} \cdot \text{CO}$ . Bei Anwendung von überschüssigem Natriummalonester wird eine zweite Molekel Malonester an der  $\gamma\delta$ -Doppelbindung unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht aufgenommen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2339.)  $\beta$

### Über die Kondensation

#### von Oxalsäureäthylester mit Äthylen- und Trimethylencyanid.

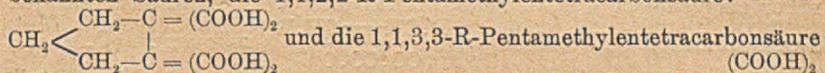
Von Arthur Michael.

Durch Kondensation von Oxalsäureäthylester mit Äthylencyanid mittels Natriums wurde der  $\beta,\gamma$ -Dicyan- $\alpha,\delta$ -diketo adipinsäureäthylester erhalten. Dieser krystallisiert aus Alkohol in langen strohgelben Prismen mit schräg abgestumpften Enden, welche oft fächerförmige Gruppen bilden. Er schmilzt unter siedendem Wasser, ist aber nur spärlich löslich darin. In Alkohol löst er sich in der Kälte leicht, auch in heißem Benzol; aus letzterem scheidet er sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Nadeln aus, die bei 121—123° schmelzen. Heißer Petroläther löst die Substanz nur in geringem Maße. Durch Kochen mit Salzsäure wird der Ester leicht verseift. — Aus Trimethylencyanid und Oxalsäureäthylester wurde der  $\beta,\delta$ -Dicyan- $\alpha$ -ketoglutarinsäureester erhalten. Dieser krystallisiert aus Benzol in fast weißen 6-seitigen Prismen, gewöhnlich mit abgestumpften Enden, die bei 96—98° schmelzen. Er ist nur wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht, wenn diese Lösungsmittel heiß sind, und in geringem Maße in Ligroin, Äther und Kohlenstofftetrachlorid. In verdünnten Alkalien löst sich der Ester und fällt auf Zusatz von Mineralsäure zur Lösung unverändert aus. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird er leicht verseift, unter Entwicklung von Kohlensäure. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 156.)  $\gamma$

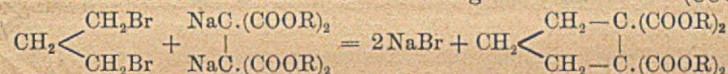
### Über die Bildung pentacarbozyklischer Verbindungen.

Von A. Kötze und P. Spieß.

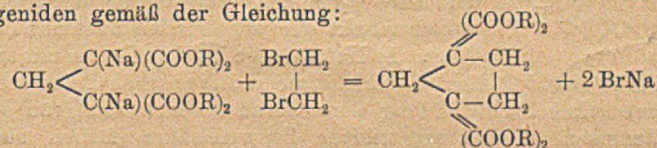
Um über die Bildung pentacarbozyklischer Verbindungen weitere Aufschlüsse zu erhalten, stellten die Verf. zunächst Versuche an, die bekannten Säuren, die 1,1,2-R-Pentamethylentetracarbonsäure:



nebst den ihnen entsprechenden Dicarbonsäuren auf andere Weise darzustellen. Die Verf. beabsichtigten, durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Äthantetracarbonsäureester im Sinne der Gleichung:



zu dem Ester zu gelangen. Der Versuch entsprach den Erwartungen. — Der von den Verf. eingeschlagene Weg, den 1,1,3,3-R-Pentamethylentetracarbonsäureester aus  $\omega,\omega$ -Propantetracarbonsäureester und Methylendihalogeniden gemäß der Gleichung:



zu gewinnen, führte nicht zum Ziele. Das Ausbleiben der Fünfringbildung hat in erster Linie seinen Grund in der Unbeständigkeit der Dihalogenide, deren Halogen sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befindet. Daß neben dem Verhalten der 1,2-Dihalogenide auch die Eigenart der erwähnten Ester, des Äthan- und Propantetracarbonsäureesters, bei dem Ausbleiben der Ringschließung in Betracht kommt, dürfte aus dem Verhalten des Malonesters und  $\omega,\omega$ -Butantetracarbonsäureesters hervorgehen. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 153.)  $\delta$

### Über Nitrosobenzaldehyde.

Von Friedrich J. Alway.

In einer früheren Mitteilung<sup>6)</sup> hat Verf. die Bildung des N-*p*-Formylphenyläthers des *p*-Nitrosobenzaldehyds durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von *p*-Nitrosobenzaldehyd in Eisessig beschrieben. Dieser Körper wird in glatter Weise erhalten, wenn man die Kondensation des Nitrosobenzaldehyds mit dem Hydroxylaminobenzaldehyd durch konzentrierte Schwefelsäure herbeiführt. Weiter hat sich herausgestellt, daß der rote, unlösliche Körper das Kondensationsprodukt von *p*-Azoxybenzaldehyd mit *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist. — Die Darstellungsmethode des *p*-Nitrosobenzaldehydes ist so verbessert worden, daß eine Ausbeute von 45—49 Proz. der Theorie erzielt wurde. — Bei der Oxydation von *p*- und *m*-Hydroxylaminobenzaldehyd bilden sich sowohl die entsprechenden Azoxybenzaldehyde, als auch die Nitrosobenzaldehyde. — Die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure hat sich als eine gute Darstellungsmethode auch für andere Hydroxylaminverbindungen erwiesen. Auf diesem Wege sind vom Verf. Ester von *o*-, *m*- und *p*-Nitrosobenzoesäure erhalten worden. — Aus *p*-Nitrosobenzylchlorid erhält man *p*-Nitrosobenzaldehyd anstatt des zu erwartenden *p*-Nitrosobenzylchlorides. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2303.)  $\beta$

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 226.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 121.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 108.



**Die Einwirkung von Alkalisulfiden auf *p*-Nitrobenzylanilin.**

Von Frederick J. Alway und Arthur B. Walker.

*p*-Nitrobenzylanilin erleidet, wie gezeigt worden ist<sup>7)</sup>, gleichzeitig Reduktion und Oxydation, wenn es mit Alkalisulfiden in alkoholischer Lösung behandelt wird, indem sich *p*-Amidobenzylidenanilin bildet. Man nahm an, daß die Reduktion gemäß folgender Gleichung stattfindet:  $2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Als die Verf. nach obiger Methode das *p*-Amidobenzylidenanilin darstellten, bemerkten sie, daß sich in einem Falle Krystalle von *p*-Azoxybenzylidenanilin bildeten, während bei vielen früheren Darstellungen keine Bildung von Krystallen stattgefunden hatte, da *p*-Amidobenzylidenanilin in Alkohol löslich ist. Die Verf. haben nun gefunden, daß man, wenn das Sulfid auf das Nitrobenzylanilin im Verhältnis von 1 Mol. des ersteren auf 8 Mol. des letzteren einwirken gelassen wird, wobei man die alkoholische Lösung in gelindem Sieden erhält, das Maximum der Ausbeute an *p*-Azoxybenzylidenanilin erhält, nämlich etwa 75 Proz. der theoretischen Menge. Mit zunehmender Menge von Sulfid nimmt die Ausbeute stetig ab, bis nur *p*-Amidobenzylidenanilin gewonnen wird. Das unlösliche *p*-Azoxybenzylidenanilin verwandelt sich, wenn es einige Zeit mit einer alkoholischen Natriumsulfidlösung gekocht wird, in eine nach ihren Eigenschaften und Reaktionen dem *p*-Amidobenzylidenanilin ähnliche Verbindung. Die Bildung von *p*-Azoxybenzylidenanilin durch die Einwirkung von Atzalkalien auf die alkoholische Lösung von *p*-Nitrobenzylanilin wurde ebenfalls quantitativ verfolgt. In den durch Kochen von *p*-Nitrobenzylanilin oder *p*-Azoxybenzylidenanilin mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid erhaltenen Reaktionsgemischen wurde kein Natriumsulfat entdeckt. Die oben erwähnte Reduktion ist offenbar unrichtig. (*Amer. Chem. Journ.* 1903. 30, 105.)  $\gamma$

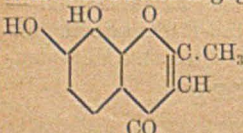
**Über die Konstitution der  $\alpha$ -Oxolactone.**

Von E. Erlenmeyer jun.

Auf Grund von stereochemischen Erwägungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, spricht sich Verf. dahin aus, daß den  $\alpha$ -Oxolactonen die Ketonformel:  $\begin{array}{c} \text{R}'\text{CH} - \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$  zukommt. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2344.)  $\beta$

**Über das 3,4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon.**

Von M. Blumberg und St. v. Kostanecki.

Das 3,4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon stellten die Verf. dar aus Gallacetophenontrimethyläther (durch Methylieren des Gallacetophenons mittels Dimethylsulfates erhalten) und Essigester nach der von Bloch und v. Kostanecki angegebenen Methode. Das 3,4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon:  krystallisiert aus kochendem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen auf 100° 1/2 Mol. Krystallwasser verlieren. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 243°. In Natronlauge ist der Körper mit intensiv gelber Farbe leicht löslich, er färbt die Scheurerschen Beizen schwach an. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und geben eine schwach grünlich gelb gefärbte Lösung. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2191.)  $\beta$

**Zur Chemie der Glykothionsäure aus dem Tendomucin.**

Von P. A. Levene.

Die wichtige Arbeit von Orgler und Neuberg hat den Verf. bewogen, schon jetzt einige von ihm erzielte Resultate mitzuteilen, welche es wahrscheinlich machen, daß die Chondroitinschwefelsäure und die Glykothionsäure aus dem Tendomucin nicht identisch sind. Orgler und Neuberg geben an, daß die Chondroitinschwefelsäure keine furfurolebende Substanz in ihrer Molekel enthält; die Säure aus dem Mucin gibt aber bei der Destillation eine nicht unbeträchtliche Ausbeute an Furfurol. Verf. stellte ferner ein sehr reines Baryumsalz der Glykothionsäure aus dem Tendomucin dar und fand, daß dieses in seiner Zusammensetzung ziemlich von der des Baryumsalzes der Chondroitinschwefelsäure abwich. Darauf untersuchte Verf., ob die Glykuronsäure in der Molekel der Säure nachzuweisen war. Die Reaktion mit Orcin fiel positiv aus, und bei der Destillation nach Tollens wurde eine Menge Phloroglucid erhalten, die etwa 1/3 des organischen Restes des analysierten Präparates an Glykuronsäure entsprach. In heißem Alkohol unlösliches *p*-Bromphenylosazon konnte nicht erhalten werden, dagegen bildete sich eine Substanz, die das typische Aussehen eines Osazons besaß. Weitere Untersuchungen über die Natur der Substanz sind im Gange. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 39, 1.)  $\omega$

**Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren.**

Von P. A. Levene.

Es war von Wichtigkeit, die Nucleinsäure der Pankreasdrüse und ihre Spaltungsprodukte daraufhin zu untersuchen, ob sich unter ihnen auch Uracil befindet. Zur Spaltung wurden etwa 150 g der Nucleinsäure verbraucht, und dabei entstanden: Thymin 5,0 g, Cytosin-pikrat 6,0 g,

Uracil 1,0 g. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Pankreasnucleinsäure aus denselben Komponenten der Pyrimidin- und Purinreihe besteht wie die andere gegenwärtig analysierte Nucleinsäure tierischer Herkunft. Man darf aber nicht daraus folgern, daß alle Nucleinsäuren identisch sind. Was die Hefenucleinsäure anbetrifft, so schlossen Osborne und Harris, daß die pflanzlichen Nucleinsäuren sich von den tierischen dadurch unterscheiden, daß die einen das Thymin, die anderen das Uracil in ihrer Molekel enthielten. Nach den Untersuchungen des Verf. lieferten 150 g der Nucleinsäure 5 g Uracil und 7 g Cytosin-pikrat. Man scheint also zur Annahme berechtigt, daß die Hefenucleinsäure in ihrer Molekel kein Thymin, aber außer Uracil auch Cytosin enthält. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1903. 39, 4.)  $\omega$

Synthese von Derivaten der Polypeptide. Von Emil Fischer. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2094.)

Synthese von Derivaten einiger Dipeptide. Von Emil Fischer und Otto Erich. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2106.)

Zur Kenntnis der 1,5-Diketone. Von E. Knoevenagel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2118.)

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzylidenbisacetessigester. Von E. Knoevenagel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2124.)

Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Zyklohexenone. Von E. Knoevenagel und A. Erler. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2129.)

Kondensationsreaktionen des Benzoylacetons mit Benzaldehyd durch organische Basen. Von E. Knoevenagel und A. Erler. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2131.)

Über Kondensationsprodukte von Acetylaceton mit Aldehyden. Von E. Knoevenagel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2136.)

Synthesen in der Pyridinreihe. VI. Mitteilung: Über die Hantzschsche Dihydropyridinsynthese und deren Erweiterungen. Von E. Knoevenagel. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2180.)

Über ein Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brasilins. Von St. v. Kostanecki und L. Lloyd. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2193.)

Über gefärbte Umwandlungsprodukte des Brasilins. Von St. v. Kostanecki und L. Lloyd. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2199.)

Naphthalin aus Umwandlungsprodukten des Hämatoxylin. Von St. v. Kostanecki und A. Rost. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2202.)

Über das Acetonnitromekonin und die Reduktion desselben. Von G. Book. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2208.)

Über eine Bildungsweise des Tetranitromethans. Von Amé Pictet und P. Genequand. Ist bereits kurz mitgeteilt<sup>8)</sup>. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2225.)

Einige Umsetzungen des 2,4,6-Trichlorpyrimidins. Von Ernst Büttner. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2227.)

Einige Homologe des Propenyl- und Butenylbenzols. Von Franz Kunczell. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2235.)

Über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Propionylphenyl-essigester. Von Otto Dimroth und Heinrich Feuchter. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2238.)

Kohlenoxydspaltung des  $\alpha$ -Brompropionylphenyl-essigesters. Von Otto Dimroth und Heinr. Feuchter. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2251.)

Über die Nitrierung des Acetylguajakols. Von Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux. Hierüber ist bereits im wesentlichen in der „Chemiker-Zeitung“<sup>9)</sup> Mitteilung erfolgt. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2257.)

**4. Analytische Chemie.****Eine neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit.**

Von Launcelot W. Andrews.

Wenn Kaliumjodid in neutraler Lösung mit Chlorwasser titriert wird, bis das als Indikator zugesetzte Chloroform entfärbt ist, so findet bekanntlich eine der Gleichung:  $\text{KJ} + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{HJO}_3 + 5\text{HCl}$  (1) entsprechende Reaktion statt. Andererseits verläuft die Reaktion aber bei Gegenwart eines großen Überschusses von Salzsäure bei der Titration, unter Anwendung von Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid als Indikator, im Sinne folgender Gleichung:  $\text{KJ} + \text{Cl}_2 = \text{KCl} + \text{JCl}$  (2). In beiden Fällen wird die Beendigung der Reaktion durch die Entfärbung der nicht mit der Lösung mischbaren Flüssigkeit gekennzeichnet. Die nach Gleichung (1) verlaufende Reaktion ist bereits vor langer Zeit von A. und F. Dupré<sup>10)</sup> zur Titration von Jodiden verwendet worden. Verf. hat nun den Einfluß von Salzsäure auf den Verlauf der Reaktion festgestellt. Zur Vollendung der Reaktion ist bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure ungefähr dreimal so viel Chlorwasser erforderlich wie bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, wie es auch die Theorie verlangt. Arbeitet man anstatt mit Chlorwasser mit einer Lösung von Kaliumjodat, so hängt die Stufe, auf der die Reaktion stehen bleibt, von der Konzentration der zugesetzten Salzsäure ab. Ist diese gering, so wird nur das Jod frei gemacht, ist jedoch ein großer Salzsäureüberschuß vorhanden, so verläuft die Reaktion:  $2\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{KCl} + 3\text{JCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Lösung färbt sich durch das Chlorjod

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 121.<sup>10)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1855. 94, 365.<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 522.<sup>7)</sup> D. R. P. 99542; Chem.-Ztg. 1893. 22, 978.



hellgelb. Verf. hat auf Grund dieser Reaktion die Bestimmung von Jodiden, freiem Jod, von Chromaten, Chloraten, von Antimon und Arsen, sowie von Eisen ausgeführt. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 76.)  $\delta$

### Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink.

Von A. Thiel.

Daß die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart mancher Schwermetallsalze sehr fehlerhaft ausfallen kann, ist eine längst bekannte Tatsache. Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink läßt sich aber durchaus genau ausführen, wenn vor dem Zugabe des Baryumchlorides alles Zink gerade als Hydroxyd mit Ammoniak abgeschieden und vor dem Filtrieren durch wenig überschüssige Säure wieder gelöst wird. (Ztschr. anorgan. Chem. 1903. 36, 84.)  $\delta$

### Der Einfluß atmosphärischer Oxydation auf die Zusammensetzung und die analytischen Konstanten von fetten Ölen.

Von H. C. Sherman und M. J. Falk.

Ölproben von etwa je 200 g wurden mehrere Monate lang in unverkorkten Flaschen stehen gelassen und gelegentlich geschüttelt. Die Flaschen wurden lose zugedeckt, um Staub fern zu halten, und ihr Standort erhielt häufig direktes Sonnenlicht. Diese Ölproben wurden dann mit anderen Ölproben von derselben Sendung verglichen, die in gut gefüllten, luftdicht verschlossenen Flaschen an einem dunklen Orte aufbewahrt worden waren. In jedem Falle war bei den offen stehen gelassenen Ölproben eine Abnahme der von Hüblschen Zahl und ein Anwachsen des spezifischen Gewichtes und der Temperatur bei der Einwirkung von Schwefelsäure wahrzunehmen. Auch war in jedem Falle eine schwache Zunahme der Azidität und der Menge an flüchtigen Säuren zu beobachten. Die Resultate zeigen, daß das Ansteigen der Temperatur beim Vermischen mit Schwefelsäure nicht notwendigerweise mit der von Hüblschen Zahl parallel läuft und nicht an Stelle der letzteren benutzt werden sollte, sondern lieber in Verbindung mit ihr. Bei Leinöl wurde ferner eine Zunahme des Sauerstoffs ohne merkliche Veränderung des Verhältnisses Kohlenstoff zu Wasserstoff gefunden. Was die Untersuchung von Speiseölen anbetrifft, so läßt sich sagen, daß die von den Verf. erhaltenen Resultate die Bestimmung sowohl der von Hüblschen Zahl, wie auch des spezifischen Gewichtes als das wichtigste erkennen lassen, ganz gleich, welche anderen Bestimmungen man noch ausführt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 711.)  $\gamma$

### Über die Schwefelbestimmung im Harn mittels Natriumperoxydes.

Von G. Modrakowski.

Auf Grund eigener Untersuchungen hat Verf. folgendes Verfahren der Harnschwefelbestimmung mit Natriumsuperoxyd ausgearbeitet. In eine entsprechend große Nickelschale gibt man zunächst 1—2 g Natriumsuperoxyd und läßt 50 ccm Harn aus der Pipette langsam darauf tropfen. Dabei findet nur mäßiges Schäumen, kein Verspritzen statt; nun dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein und setzt vorsichtig 2—3 g Natriumperoxyd in kleinen Mengen unter Umrühren zu. Wenn die anfangs recht energische Reaktion ruhiger wird, entfernt man die Schale vom Wasserbade und erwärmt mit einem kleinen Spiritusbrenner, bis die sichtbare Entwicklung von Wasserdämpfen aufhört. Dann erhitzt man über einer stärkeren Spiritusflamme, nötigenfalls unter nochmaligem Zusätze von 1—3 g Natriumperoxyd. Die Masse bildet jetzt braune Tropfen und wird schließlich dickflüssig, womit die Reaktion beendet ist. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heißem Wasser, filtriert und säuert schwach mit Salzsäure an. Dann kann man die Fällung mit Chlorbaryum wie gewöhnlich vornehmen. Zu beachten ist, daß das Filtrat absolut wasserklar sein muß; ist das nicht der Fall, so erhält man stets einen stark verunreinigten Niederschlag von Baryumsulfat. In Porzellanschalen ist diese Methode nicht ausführbar, da die Glasur derselben sofort zerstört wird. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 562.)  $\omega$

### Eine Verschärfung der Seliwanoffschen Reaktion.

Von U. Rosin.

Dem Verf. ist es gelungen, durch folgende Modifikation die Seliwanoffsche Reaktion zu verschärfen und zugleich eindeutig für den Nachweis von Ketozuckern zu gestalten. Man kocht zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit mit gleichen Teilen Salzsäure und einigen Körnchen Resorcin; ist die charakteristische Rotfärbung eingetreten, so setzt man zu der erkalteten Flüssigkeit so viel kohlen-saures Natrium hinzu, bis kein Aufbrausen mehr eintritt. Die hiernach heller, orange-farben, aber trübe gewordene alkalische Flüssigkeit wird nunmehr mit Amylalkohol kräftig ausgeschüttelt, der einen roten Farbstoff aufnimmt, welcher einen Stich ins Gelbliche zeigt, schwach grün fluoresziert und durch Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols rein rosarot wird. Der Farbstoff gibt ein sehr charakteristisches Spektrum auch bei erheblicher Verdünnung. Dünne Lösungen zeigen einen einzigen Streifen im Grün bei der Linie E bis zu b; etwas konzentriertere Lösungen zeigen diesen Streifen sehr dunkel und über beide Linien etwas hinausgehend, sowie schärfer begrenzt, und außerdem noch einen zweiten schwachen und

unscharf begrenzten im Blau bei der Linie F. Konzentrierte Lösungen absorbieren das Spektrum von Grün an. Ein Zusatz von Alkohol bewirkt auch ein schärferes Hervortreten des Streifens im Grün. Umgekehrt kann man die spektroskopischen Streifen gänzlich aus der amy-lalkoholischen Lösung des Farbstoffs herausbringen, wenn man sie mehrfach mit destilliertem Wasser ausschüttelt, wobei gleichzeitig die Färbung des Amylalkohols sich in gelbrot verwandelt. Fügt man nach dem Auswaschen jeder Spur von Alkali etwas Alkohol hinzu, so tritt kein Streifen mehr auf. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 555.)  $\omega$

### Über die van Deensche Reaktion zur Ermittlung von Blutflecken.

Von D. Vitali.

Tarugi erkannte, daß die zur Ermittlung von Blutflecken von van Deen vorgeschlagene Reaktion (Bläuen der alkoholischen Guajakharzlösung beim Zutritt von ozonisiertem Terpentinöl) ebenso wie von Blut auch von einer Rhodankaliumlösung erzeugt wird<sup>11</sup>). Um diese Erscheinung zu erklären, meint der genannte Forscher, daß unter Einwirkung des Ozons des Terpentinöles der Schwefel des Rhodansalzes zu Caroscher Säure oxydiert wird, welche dann die Guajakonsäure bläut. Vitali hat nun nachgewiesen, daß Kalium- und Ammoniumrhodanat zwar die van Deensche Reaktion erzeugen, jedoch mit viel geringerer Intensität als Hämoglobin; er hat auch erkannt, daß käufliches Kaliumrhodanat durch eine kleine Menge eines Eisenoxydulsalzes verunreinigt ist, welches als Überträger des Sauerstoffs vom Terpentinöl zum Guajakharze wie Hämoglobin selbst wirkt, und daß die Intensität der von Tarugi erhaltenen Bläuung in der Anwesenheit dieser Verunreinigung ihre Erklärung findet. Mit ganz reinem, eisenfreiem Rhodansalz zeigt sich die Bläuung zwar immer, doch merklich schwächer. Um nun weiter zu untersuchen, ob diese, wenn auch schwache Bläuung einer Bildung von Caroscher Säure zuzuschreiben sei, hat Vitali ein Gemisch aus Kaliumrhodanat und Chlorbaryum mit altem Terpentinöl versetzt und geschüttelt und nach Stehenlassen die Flüssigkeit abfiltriert. Wird nun das Filtrat gekocht, so wird es trübe, was die Bildung von Baryumsulfat andeutet und die Bildung von Caroscher Säure, nach der Meinung von Tarugi, oder die der Überschwefelsäure oder einer ähnlichen oxydierenden, unbeständigen Verbindung wahrscheinlich macht. Die von Tarugi erkannte Reaktion kann jedoch den Wert der van Deenschen Reaktion nicht vermindern. Sulfocyanssäure ist in der Tat in einigen tierischen Flüssigkeiten, wie Harn und Speichel, enthalten, aber in so kleiner Menge, daß die Verwechselung eines Blutfleckes mit dem Rückstande des trockenen Harnes oder Speichels in keinem Falle möglich erscheint. (Boll. chim. farm. 1903. 42, 177.)  $\zeta$

Über gewisse Faktoren, welche die Fällung von Calcium und Magnesium durch Natriumcarbonat beeinflussen. Von J. Stillman und Alvin J. Cox. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 732.)

Cyanjodid als Indikator für Säuren. Von J. H. Kastle und M. E. Clark. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 87.)

Über eine neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen. Von M. Dittrich<sup>12</sup>). (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2330.)

## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Der Nachweis

und die Bestimmung von Mineralsäure in Essigsäure und Essig.

Von Philip Schidrowitz.

Bekanntlich kann bei der Titration von Essigsäure Methylorange nicht benutzt werden. Ebenso können wässrige Lösungen von Essigsäure mit Methylorange hinreichend reagieren, um die praktische Verwendung dieses Indikators für die Bestimmung freier Mineralsäure in Essigsäure oder Weinessig unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zuzulassen. Jedoch verhindert der Zusatz einer genügenden Menge von Äthylalkohol zu einer Essigsäurelösung gänzlich die Reaktion der letzteren mit dem Indikator; der Zusatz von Alkohol zu einer durch Methylorange-lösung rosa oder rotbraun gefärbten Essigsäurelösung verursacht einen Farbenumschlag nach reinem Gelb. Verf. hat nun gefunden, daß bei Einhaltung der Alkoholmenge in gewissen Grenzen sehr gute Resultate durch direkte Titration gewonnen werden können. Die besten Resultate bei der Titration auf Schwefelsäure in Essig erhält man durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol zu der zu titrierenden Lösung und danach von 1 ccm Alkohol auf je 3 ccm zulaufen gelassene  $\frac{n}{10}$ -Alkalilösung. Die Methylorange-lösung enthielt 0,5 g umkristallisiertes Methylorange. Von dieser Lösung verwendet Verf. 1 Tropfen. Bei gefärbten Essigen gibt eine einfache Titration unter Verwendung von Methylorange-papier als Indikator sehr gute Resultate. (The Analyst 1903. 28, 233.)  $\gamma$

### Über die Beurteilung des

Fäulniszustandes von Fleisch nach dem Gehalt an Bernsteinsäure.

Von H. Wolff.

Nach den von Kutscher und Stendel im Liebigschen Fleisch-extrakte gefundenen Gehalte an Bernsteinsäure müßte das Fleisch, unter

<sup>11</sup>) Gazz. chim. ital. 1902. 32. 1. Vol., 505.

<sup>12</sup>) Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 579.



der Annahme, daß für 50 g Extrakt 3 kg Fleisch erforderlich sind, über 0,1 Prom. der Säure enthalten. Zur Bildung solcher Mengen kommt es, wie Verf. zeigt, im Fleische erst in einem Fäulnisstadium, in welchem es völlig ungenießbar ist. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 259.) *sp*

Die Bestimmung von Kohlensäure in Trinkwasser. Von F. B. Forbes und G. H. Pratt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 742.)

Über eine neue Methode der Zuckerbestimmung in Schokolade. Von A. Steinmann. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 239, 261.)

Untersuchung von Eikonserven. Von P. Welmans. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 665.)

## 6. Agrikulturchemie.

### Über die physiologische Wirkung von Jod- und Fluorverbindungen auf Agrikulturpflanzen.

Von S. Suzuki und K. Aso.

A. Über den Einfluß von Kaliumjodid auf Hafer. Von S. Suzuki. Verf. hat in einer früheren Arbeit bewiesen<sup>13)</sup>, daß Kaliumjodid in überaus hoher Verdünnung eine anregende Wirkung auf das Pflanzenwachstum ausüben kann. Zu diesen Versuchen hatte die Erbse gedient. Die jetzt beschriebenen Versuche wurden mit Hafer ausgeführt, und zwar in Topfkulturen unter Zusatz von Nährsalzen. Das Ergebnis beweist eine anregende Wirkung des Jods, selbst wenn es nur in einer Menge von 2,6 g KJ in 10000 kg Boden vorhanden ist. Die Zunahme des Wachstums ist aber nicht so groß wie bei der Erbse. Bei einem Feldversuche hatte eine Zunahme der Ernte stattgefunden bei Verwendung von 0,25 g KJ auf 20 qm, während 0,025 g keinen Einfluß hatten. — B. Über den Einfluß von Kaliumjodid auf Rettig. Von S. Suzuki. Auch bei Rettig zeigte sich ein sehr günstiger Einfluß des Kaliumjodides in kleinen Mengen auf das Erntergebnis. Es wäre also vorteilhaft, kleine Mengen von Kaliumjodid auf Rettigpflanzungen anzuwenden, wozu sich die rohe Asche von Seegrass eignen würde. In Japan wird überhaupt schon von den Farmern Seegrass als Gründünger mit sehr viel Erfolg angewendet. — C. Über den Einfluß von Natriumfluorid auf Hafer. Von K. Aso. In einer früheren Arbeit war gezeigt worden, daß Fluor in Form von Natriumfluorid, in sehr großer Verdünnung angewendet, auf Gerste, Weizen, Reis, Sojabohne und Erbsen eine anregende Wirkung ausüben kann. Die nunmehr mit Hafer ausgeführten Versuche zeigen zweifellos eine anregende Wirkung des Fluors bei einer Menge von 2,17 g NaF in 10000 kg Boden. — D. Über den Einfluß von Natriumfluorid auf Rettig. Von K. Aso. Hierbei war eine anregende Wirkung von beträchtlicher Größe ganz offenbar, und besonders interessant ist es, daß die kleinere Menge von 0,14 g NaF ein besseres Resultat ergeben hat als die 10 mal größere Menge. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 473.)

### Kann Borsäure in großer Verdünnung auf Pflanzen eine anregende Wirkung ausüben?

Von M. Nakamura.

Verf. beobachtete Gerstenkulturen auf einem Boden, welchem er 10 mg bzw. 50 mg Borax auf 1 kg zugesetzt hatte. Die Töpfe wurden mit 1 g NaNO<sub>3</sub>, 1 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,2 g Doppelsuperphosphat gedüngt. 50 mg Borax wirkte auf die Entwicklung der Gerste sehr schädlich, und selbst 10 mg auf 1 kg Boden schädigten schon etwas. Auch bei der Ernte war der schädliche Einfluß von 10 mg Borax zu beobachten. In weiteren Versuchen übte 1 mg Borax auf 1 kg Boden auf Erbsenpflanzen und 5 mg auch auf Spinatpflanzen eine anregende Wirkung aus. Der hohe Grad giftiger Eigenschaften des Borax, der sogar in Dosen von 10 mg auf 1 kg Boden Pflanzen schädigt, ist sicher unerwartet. Besonderes Interesse bietet dieses Resultat gerade jetzt, da viel über die Zulässigkeit des Borax für Konservierungszwecke von Nahrungsmitteln diskutiert wird. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 509.) *γ*

### Kann Kaliumferrocyanid im Boden eine anregende Wirkung auf das Pflanzenwachstum ausüben?

Von S. Suzuki.

In einer früheren Arbeit hat Verf. gezeigt, daß Kaliumferrocyanid selbst bei sehr großer Verdünnung auf Pflanzen in Wasserkultur giftig wirkt<sup>14)</sup>. Er hat nunmehr Topfkulturen mit Zusatz von Kaliumferrocyanid und Nährsalzen ausgeführt, doch haben diese Versuche noch nicht zur endgültigen Beantwortung der Frage geführt, ob bei jenen Versuchen das Kaliumferrocyanid als Reizmittel günstig wirkt oder durch seine Zersetzungsprodukte als eine Quelle von Nährstoffen, denn eine günstige Wirkung im Wachstum der Pflanzen (Gerste) war zu beobachten. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 517.) *γ*

### Können Sulfoderivate des Hydroxylamins als Stickstoffquelle für Pflanzen dienen?

Von S. Suzuki.

Verf. benutzte zu den betreffenden Versuchen das Natriumsalz der  $\alpha, \beta$ -Hydroxylamindisulfosäure  $\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{SO}_2\text{Na} \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na} \end{matrix}$ . Eristzufolgenden Schlüssen

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 299. <sup>14)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 299.

hierbei gelangt: 1. Die  $\alpha, \beta$ -Hydroxylamindisulfosäure ist für Gerste kein direktes Gift, sie ist aber nicht fähig, Stickstoff zu liefern, und daher verhungern die Pflanzen, wenn Stickstoff in dieser Form dargereicht wird. 2. Eine Entwicklung von Pilzen ist unmöglich, wenn in den Kulturlösungen der Stickstoff in der Form der  $\alpha, \beta$ -Hydroxylamindisulfosäure dargeboten wird. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 491.) *γ*

### Über die Wirkung von Vanadinverbindungen auf Pflanzen.

Von S. Suzuki.

Obleich Vanadinverbindungen sehr selten in der Natur vorkommen, so wurde doch Vanadin von E. O. v. Lippmann in der Asche der Zuckerrübe entdeckt<sup>15)</sup>. In normaler Wasserkultur wird Gerste nun nach den Versuchen des Verf. durch den Zusatz von 0,1 Prom. Vanadinsulfat im Wachstum sehr geschädigt. Bei einer Verdünnung von 0,01 Prom. findet keine deutliche Anregung statt, wenn auch keine schädliche Wirkung ausgeübt wird. In Bodenkultur hat Vanadinsulfat selbst in sehr kleinen Mengen auf Gerste keine anregende Wirkung. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 513.) *γ*

### Werden lösliche Jodide vom Boden absorbiert?

Von S. Suzuki.

In bezug auf Chloride ist Absorption durch Adhäsion von verschiedenen Autoren beobachtet worden. Von B. Dyer ist bewiesen worden, daß Chloride bis zu einem gewissen Grade von Lehmböden zurückgehalten werden. Bei seinen Versuchen mit Kaliumjodid hat Verf. das Verhalten dieses Salzes im Boden mit dem von Kaliumchlorid verglichen, indem er 1-prom. Lösungen beider Salze für die Filtration durch den Boden verwendete. Als Reagens für Jod diente Stärkekleister, welchem frisch neutralisierte Wasserstoffsperoxydlösung und eine Spur Ferrosulfat hinzugesetzt waren. Aus zwei Versuchen ergibt sich bestimmt, daß ein Jodid besser im Boden absorbiert wird als ein Chlorid. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 519.) *γ*

Die Bestimmung von verfügbarer Phosphorsäure und verfügbarem Kali in kalkhaltigen Böden. Von H. H. Cousins und H. S. Hammond. (The Analyst 1903. 28, 238.)

Über den Einfluß eines bestimmten Verhältnisses zwischen Kalk und Magnesia auf das Wachstum des Maulbeerbaumes. Von K. Aso. (Bull. Agric. Coll., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 495.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Zur Kenntnis der Eiweißbildung bei den Pilzen.

Von Oskar Loew.

Nach Czapek<sup>16)</sup> soll Methylhydrazin als Stickstoffquelle für Aspergillus niger verwendbar sein, während doch im allgemeinen die Hydrazine erhebliche Giftwirkung äußern. Die Nachprüfung ergab, daß in der Tat das Methylhydrazin hiervon keine Ausnahme macht. Die abweichende Beobachtung Czapeks erklärt sich dadurch, daß dieser das salzsaure Salz nicht völlig neutralisierte und die Rohrzucker enthaltende Lösung vor der Einsaat tagelang bei 28° hielt. Unter diesen Umständen war jedenfalls der Rohrzucker teilweise hydrolysiert und das Methylhydrazin mit den entstandenen Hexosen kondensiert worden. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 247.) *sp*

### Die Einwirkung von Radiumsalzen auf Globuline.

Von W. B. Hardy.

Radium gibt, wie andere radioaktive Körper, Materie in drei Zuständen ab: 1. eine Strahlung, die die Beweglichkeit eines schweren Gases besitzt, 2. positiv geladene Partikel von geringem Durchdringungsvermögen und verhältnismäßig bedeutender Größe, 3. ultramaterielle, negativ geladene Partikel von weit geringerer Größe als Atome. Die Globulinsysteme scheinen nach den Versuchen des Verf. für die ultramateriellen Elektronen vollkommen durchlässig zu sein, und dies sind auch wahrscheinlich die lebenden Gewebe, da die physiologischen Wirkungen der Entladungen von Radium auf eine oberflächliche, einige Millimeter tiefe Schicht beschränkt zu sein scheinen. (Chem. News 1903. 88, 73.) *β*

### Der Abbau der Peptide im Organismus.

Von Emil Abderhalden und Peter Bergell.

Der Abbau des einfachsten Dipeptides, des Glycylglycins, erfolgt im Organismus des Pflanzenfressers über das Glykokoll. Aus den Untersuchungen der Verf. geht zunächst hervor, daß subkutan injiziertes Glykokoll im Kaninchenorganismus fast völlig verbrannt oder in anderer Weise verwertet wird. Ein anderes Resultat ergab sich dagegen nach der Injektion von Glycylglycin; subkutan injiziertes Glycylglycin wird im Kaninchenorganismus in Glykokoll übergeführt, welches zum Teil der Verbrennung entgeht und im Harn nachweisbar ist. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 9.) *ω*

### Einwirkung der Trypsinverdauung auf die Präzipitinreaktion.

Von Karl Oppenheimer.

Entgegen Obermayer und Pick fand Verf. beim Eierklar, ebenso wie früher beim Blutserum, völlige Vernichtung sowohl der bindenden

<sup>15)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1888. 21, 3492; Chem.-Ztg. Repert. 1889. 13, 22.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 314.



Gruppe, als auch des Präzipitins, wenn man nur das Trypsin genügend energisch, bis zum völligen Verschwinden der Koagulierbarkeit, einwirken läßt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 259.) *sp*

#### Ehrlichs Diazoreaktion als differentialdiagnostisches Hilfsmittel.

Von Otto Pelzl.

Auf Grund von mehr als 500 Untersuchungen verzeichnet Verf. positive Diazoreaktion bei 1. Abdominaltyphus stets von Mitte der ersten bis zum Schlusse der dritten Woche, 2. Masern vor der Eruption und während des Anfangsstadiums des Exanthems, 3. Scharlachdiphtherie, 4. vorgeschrittener Lungenphthise und Tuberculosis serosa, 5. Septikämie. (Wiener klin. Wochenschr. 1903. 16, 899.) *sp*

#### Über die aktiven Substanzen des Bacterium coli.

Von Alessandro Carrega.

Aus Bouillonkulturen des Colibazillus kann man zwei Substanzen isolieren, von denen eine zu den Nucleinen, die andere zu den Nucleoalbuminen zu rechnen ist. Das Nuclein ist toxisch, die tödliche Minimaldosis beträgt 2 cg auf 1 kg Tier, doch ist die Wirkung kumulativ. Das Blutserum erlangt dadurch kein spezifisch agglutinierendes Vermögen. Das Nucleoalbumin wirkt toxisch, aber nicht kumulativ, die geringste tödliche Dosis hiervon beträgt 6 cg auf 1 kg Tier. Dieses Gift verleiht dem Blutserum damit behandelter Kaninchen spezifisch agglutinierende Eigenschaften. Es enthält zwei verschiedene Gruppen, eine toxophore, durch Wärme zerstörbare und eine agglutinogene, indifferente, wärmebeständige; nur diese besitzt die Eigenschaft, das Blutserum der spezifisch behandelten Kaninchen zu agglutinieren. Es gelingt nicht, mittels des Nucleoalbumins gegen die Coli-Infektion zu immunisieren. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 323.) *sp*

#### Ein Beitrag

#### zur medikamentösen Kausalbehandlung diarrhöischer Zustände.

Von Heinrich Siegel.

Als Mittel zur Bekämpfung der Ursachen werden die „Abrotanoplastillen“, aus Extractum Abrotani und Menthol bestehend, empfohlen, insbesondere, wo es sich um abnorme Zersetzungs- und Gärungsprozesse handelt. (Wien. med. Bl. 1903. 26, 485.) *sp*

#### Über therapeutische Erfolge mit Mesotan.

Von A. Frankenburger.

Die äußerliche Anwendung des Mesotans, besonders da angebracht, wo Indikationen gegen innerliche Darreichung von Salicylpräparaten bestehen, hat sich besonders bei akuten rheumatischen Leiden bewährt, gibt aber auch bei chronischen gelegentlich erfreuliche Resultate. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 1297.) *sp*

#### Über den therapeutischen Wert des Rheumatis.

Von Julius Sigel.

Das Rheumatin, salicylsaures Salicylchinin, wird als geruch- und geschmackloses Pulver gern genommen. Bei akutem Gelenkrheumatismus zeigte es vielfach eine spezifische Wirkung, namentlich in leichten und mittelschweren Fällen. Es trat dann ein akuter Abfall der Temperatur ohne profusen Schweiß, Nachlassen der Schmerzhaftigkeit und der Schwellungen in den Gelenken ein. Zuweilen zeigte das Präparat seine Wirkung in Fällen, wo andere Salicylpräparate versagten, zuweilen war das Umgekehrte der Fall. Nebenerscheinungen traten nur selten und in mäßigem Grade auf. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 703.) *sp*

#### Theocin als Diuretikum.

Von Karl Thienger.

Die Wirkung ist eine starke, die von Coffein, Theobromin und dessen Doppelsalzen übertreffend. Zunächst findet ein gewaltiges Ansteigen der Diurese statt, dann rascher Abfall, der auch durch weitere Gaben meist nicht verhindert wird. Wird das Mittel nach kurzer Pause wieder gereicht, so erfolgt nur eine mäßige Steigerung und selbst nach längerer Pause nicht wieder solch starke Vermehrung der Diurese wie beim ersten Male. Der Erfolg ist gut bei Stauungserscheinungen infolge Herz-, Nieren- und allgemeiner Gefäßerkrankungen. Bei anderen Hydropsien ist die Wirkung unsicher. Vertragen wird das Mittel meist gut. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 1295.) *sp*

#### Vergiftungserscheinungen nach Aspirin.

Von Franke.

Es handelt sich um Selbstbeobachtung eines Falles, in dem Aspirin unmittelbar nach dem Genusse säuerlicher Speisen genommen wurde. Es stellten sich alsbald Schluckbeschwerden, Beschleunigung der Atmung, riesige Beschleunigung des Pulses, Schwellungen im Gesicht, dann allgemeiner juckender Ausschlag ein. (Münchener mediz. Wochenschr. 1903. 50, 1299.) *sp*

#### Einige Erfahrungen über Gonosan.

Von H. Lohnstein.

Das von der Firma Riedel hergestellte Gonosan ist eine Lösung von 20 Proz. Kawa-Kawa-Extrakt in ostindischem Sandelholzöl. Jenes soll teils die antagonistische Wirkung gegen die Gonorrhoe verstärken,

teils als Geschmackskorrigens wirken. Verf. benutzte das Präparat nur neben lokaler Behandlung und fand als dessen Hauptvorteil vor anderen Santalpräparaten, daß es stets ohne Widerwillen genommen wird und weit weniger unangenehme Nebenwirkungen zeitigt, ohne an Heilwirkung nachzustehen. (Allg. mediz. Zentral-Ztg. 1903. 72, 661.) *sp*

Bindungsverhältnisse bei der Präzipitinreaktion. Von Frhr. von Dungern. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 355.)

Über den Einfluß des Diphtherie- und Tetanustoxins auf das Hämoglobin, die Morphologie und das spez. Gewicht des Blutes. Von Henry Kucharzewski. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 381.)

Über die heilende Wirkung des Strychnins bei Polyurie und beim Diabetes insipidus. Von Leopold Feilchenfeld. (D. med. Wochenschrift 1903. 29, 555.)

Zur Frage der alimentären Lävulosurie bei Leberkrankheiten. Von Georg Landsberg. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 563.)

Über Antistreptokokkenserum. Von Fritz Meyer. (Ztschr. klin. Med. 1903. 50, 145.)

Über Vorkommen und Entstehung von Urobilin im menschlichen Magen. Von A. Braunstein. (Ztschr. klin. Med. 1903. 50, 159.)

Zur Antitoxinbehandlung des Tetanus. Von A. Holub. (Wiener klin. Wochenschr. 1903. 16, 902.)

Die Überführung von Cystin in Taurin im tierischen Organismus. Von G. v. Bergmann. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 192.)

Über Crocin-Immunität. Von Martin Jacoby. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 212.)

Über die Wirkung des Ricins auf Fischblut. Von Alb. Fränkel. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 224.)

Ein Beitrag zur Chemie des entarteten Muskels. Von A. Steyrer. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1903. 4, 234.)

Beiträge zur Kenntnis der Trypsinwirkung. Von C. Mays. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 38, 428.)

## 14. Berg- und Hüttenwesen.

### Verdampfung von Hochofenschlacke.

Von Bernhard Osann.

Das manchmal eintretende schlechte Brennen der Hochofengase führt Verf. auf den in den Gasen enthaltenen außerordentlich feinen Staub zurück. Dieser Staub ist so fein, daß er sich nicht ablagert, er ist nach Ansicht des Verf. aus dem gasförmigen Zustande abgeschieden und ist jedenfalls verdampfte Hochofenschlacke. Die Analysen ergeben nur weniger Kalk, aber etwas mehr Kieselsäure und Magnesia. Als Beweis für die Verdampfung schlackenbildender Bestandteile führt Osann Versuche von Cramer an, wonach Bergkristall verdampft, und das Verhalten von Kaolin, Sand bei etwa 2000°. In bezug auf die Verdampfbarkeit eilt Magnesia den anderen Körpern voraus, dann folgen Alkalien, Eisenoxyd, Kalk, Kieselsäure, Tonerde. Hilgenstock bestätigt durch Beobachtungen aus dem Betriebe die Verflüchtigung der Hochofenschlacke. Andere Autoren nehmen nicht eine direkte Verflüchtigung an, sondern vorherige Umwandlung in Carbide oder Siliciumchlorid oder Schwefelsilicium, die dann durch Wasserdampf wieder zerlegt werden. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 870.) *u*

### Die Anwendung von Ferrophosphor und Phosphormangan.

Bei der Fabrikation von Feinblechen ist die Weichheit und Schweißbarkeit des kohlenstoffarmen basischen Martineisens häufig hinderlich. Um diese zu verringern, hat man auf den Sharon Steel-Werken Versuche mit einem Zusatze von Ferrophosphor gemacht. Die Zusammensetzung zweier Ferrophosphorsorten war folgende: Phosphor 17,23 bzw. 25,56 Proz., Eisen 79,40, 70,65, Mangan 0,76, 0,64, Silicium 1,46, 1,80, Kohlenstoff 1,14, 1,20 Proz. Der Ferrophosphorzusatz wurde in der Pfanne vorgenommen nach dem Zusatze von Ferromangan; das Material löst sich vollständig auf, und man kann den Phosphorgehalt im Material genau vorausbestimmen. Verwendung von Apatit erwies sich als unbrauchbar, der Wärmeverbrauch war größer und die Badzusammensetzung unsicher. Da jedoch auch beim Ferrophosphor auf 1 T. Phosphor 3 T. Eisen erhitzt werden müssen und diese Wärmemenge dem Metallbade in der Pfanne entzogen wird, so versuchte man, an Stelle von Ferrophosphor und Ferromangan direkt Phosphormangan zu verwenden. Eine solche Legierung enthielt: 65 Proz. Mangan, 25 Proz. Phosphor, 7 Proz. Eisen, 2 Proz. Kohlenstoff und 1 Proz. Silicium. Das Phosphormangan wird im Hochofen aus manganreichen Erzen unter Zuschlag von Apatit und Flußmitteln hergestellt. Kosten und Wärmeverlust waren geringer. Der Nutzen dieses Zusatzes zeigt sich darin, daß der Ausschuß von 28 Proz. auf 5 Proz. herunterging. Das phosphorreichere Material läßt sich bei niedrigerer Temperatur walzen, die Bleche zeigen härtere Oberfläche und stärkeren Glanz, lassen sich für die Verzinnung besser beizen und brauchen 8—10 Proz. Zinn weniger zum Überzug. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 909.) *u*

### Neuere Röstmethoden in Butte.

Von H. O. Hofman.

Die Kupfer-Silbererze von Butte werden beim Zerkleinern so stark zermalm, daß sie mehr Feines geben, als der Hochofen brauchen kann.



Man schmilzt daher die reichsten Erze direkt roh. Von dem zerkleinerten Erze wird das Feine abgeseigt, und dieses wird in Allen-O'Harra-, Wethey-, Pearce- oder Mc Dougall-Öfen abgeröstet. Langherdige Öfen sind außer Gebrauch gekommen. Die neueste Entwicklung der Röstpraxis betrifft die Modifikationen des Mc Dougall-Ofens. Dieser Ofen ist ein zylindrisch vertikaler Ofen mit mehreren gewölbten Herden und einer rotierenden Achse, an welcher horizontale Arme befestigt sind, die das Erz einmal nach der Peripherie, dann nach der Mitte des Ofens schieben, wo es durch Schlitze auf die nächste Sohle fällt. Die Gase ziehen oben ab. Ist der Ofen einmal auf die nötige Temperatur gebracht, so genügt der Abbrand des Schwefels bei reichem Materiale, um die nötige Hitze aufrecht zu erhalten, im anderen Falle wird durch außerhalb gelegene Feuerplätze nachgeholfen. Es kommen 3 Modifikationen in Betracht: der Mc Dougall-Ofen, der von Herreshoff und von Evans-Klepetko. Der erstere röstete in 24 Std.  $3\frac{1}{2}$  t Pyrit bis auf 2 Proz. Schwefel ab, er lieferte aber zu viel Flugstaub. Der Herreshoff-Ofen ist 5-herdig, hat 3 m Durchmesser, die Krähle machen in der Stunde 50 Umdrehungen; der Ofen röstet in 24 Std. 5—6 t feuchte Konzentrate von 35 auf 6 Proz. Schwefel ab, mit 6,4 Proz. Flugstaub. Der Evans-Klepetko-Ofen hat 4,8 m Durchmesser, 8 Herde, er unterscheidet sich vom vorigen Ofen nur durch die Größe, die Anzahl der Herde und die Wasserkühlung der Achse und der Arme. Dieser Ofen liefert 4—5 Proz. Flugstaub, röstet in 24 Std. 40 t Erze von 35 auf 7 Proz. Schwefel ab, er kann aber je nach der Schnelligkeit der Rotation der Arme auch 30 t oder 50—55 t abrösten. Verf. gibt eine eingehende Beschreibung der Arbeitsweise des letzteren Ofens und einen Vergleich der verschiedenen in Montana gebrauchten Öfen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 122.)

### Die Verarbeitung der Schwefel-Tellur-Erze von Kalgoorlie.

Von W. A. Prichard und H. C. Hoover.

Die Erze sind eine kieselsäurereiche Imprägnation im Diabas. Daraus entsteht der Nachteil, daß bei oxydierten und nicht oxydierten Erzen viel Schlämme entstehen. In den Sulfiderzen kommt das Gold frei vor, in den reicheren Erzen dicht verwachsen mit Telluriden und Eisensulfiden; außerdem enthält das Erz 4—8 Proz. Eisencarbonat. Nach dem Westen des Goldfeldes zu steigt die Tellurgoldmenge an, das Freigold nimmt ab. Der Freigoldgehalt (im Verhältnis zum Gesamtgoldgehalte) beträgt 10—30 Proz. Der Goldgehalt der Erze schwankt von 22,5—60 g auf 1 t. Die in oberen Teufen vorkommenden Erze waren oxydische, sie boten bei der üblichen Behandlung mit Pochwerksamalgamation und Cyanidlaugerei keine Schwierigkeiten, sie sind aber praktisch erschöpft. Für die anderen Erze haben sich nun zwei verschiedene Verfahren ausgebildet, die beide mit Erfolg arbeiten. Im ersten Falle folgen: Naßzerkleinerung, Aufbereitung, Röstung der Konzentrate, Zerkleinern der Abgänge zu Schlamm und Behandeln mit Cyanid- oder Bromcyanlagen („Diehl-Prozeß“), im anderen Falle: Trockenpochen, Röstung der ganzen Menge des Erzes, Zerkleinern zu Schlamm und Behandlung der gerösteten Rückstände mit Cyanidlaugen („Röst-Prozeß“). Beide Verfahren stehen auf mehreren Gruben in Anwendung, keines hat das Problem vollständiger Extraktion ganz gelöst. Nach dem Diehl-Prozeß werden 90—92 Proz. im Durchschnitt ausgebracht, nach dem Röstprozeß 88—90 Proz. Die Verf. geben Einzelheiten der beiden Verfahren. Der Diehl-Prozeß zeigt also um 1 bis 3 Proz. höheres Ausbringen. Die weiteren Vorteile sind: Zerkleinerung auf einmal, billigeres Naßpochen, durch die Aufbereitung brauchen nur 5 Proz. der Erzmengenge geröstet zu werden gegen 100 Proz. beim Röstprozeß, billigere Unterhaltungskosten. Der Röstprozeß dagegen spart die Kosten für Chemikalien und Lizenzgebühren. Unter sonst gleichen Verhältnissen würde der Diehl-Prozeß um etwa 2,50 M auf 1 t billiger arbeiten. Die Verf. stellen die Kosten, wie folgt, zusammen (Diehl-Prozeß auf 2 Gruben):

Verpochen . . . . .	3,88 M	3,61 M
Konzentration . . . . .	1,81 „	2,17 „
Behandlung der Konzentrate . . . . .	15,81 „	10,45 „
	21,00 M	16,25 M

Die Kosten sind auf ersterer Anlage jetzt auf 19,50 M herunter gegangen. Dagegen betragen die Kosten des Röstprozesses auf 2 anderen Gruben 23 und 22 M für 1 t. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 155.)

### Die Cyanidlaugerei von Silbererzen durch Perkolation.

Von Andre P. Griffiths und Frank W. Oldfield.

Die Cyanidlaugerei von Silbererzen bietet viele Schwierigkeiten, und die praktische Anwendung ist durch die Pfannenamalgamation stark in den Hintergrund gedrängt. Aber auch letztere ist teuer, verlangt Röstung, Trockenpochen, Salz usw., so daß sie für eine Menge armer Silbererze in Ländern mit wenig Brennstoff und hohen Transportkosten, wie z. B. in Mexiko, unrentabel ist. Die Verf. haben auf den Palmarejo-Gruben einige 1000 t armer Silbererze durch Cyanidbehandlung mittels Perkolation behandelt. Die Erze waren sog. Schwefelerze, Silber war als Argentit oder Stephanit vorhanden, daneben etwas Pyrit, Bleiglanz, Blende und Kupferkies; die Gangart war Quarz mit etwas Kalk und Braunstein. Das Erz enthielt auch noch für 8—12 M Gold. Es wurde

unter Pochstempeln naß zerkleinert, ging über einen Wilfley-Herd in gemauerte Bassins zum Absetzen, aus denen nur die Schlämme abflossen. Die Anlage bestand aus 10 Stahlbottichen von je 110 t Inhalt (9 m Durchmesser), von diesen geht die Lauge zu Zementbassins, aus welchen sie in hochstehende Laugenbottiche gepumpt wird. Von hier läuft sie zur Abscheidung des Edelmetalles durch Zinkkästen mit je acht Abteilungen und geht von da wieder in die Laugereibottiche. Die jetzt übliche Art der Verarbeitung ist folgende: In die Laugereibottiche werden vom Boden aus 25 t Cyanidlauge von 0,3 Proz. eingelassen, welche 6 Std. einwirkt, dann folgen 30—35 t schwache Lauge, welche 36 Std. auf den Sanden steht, und 60 t starke Lauge mit 0,75 Proz., welche durch schwächere und schließlich durch Wasser verdrängt wird. Die Verf. geben drei Tabellen über den Verlauf solcher Versuche; nach diesen betrug die Extraktion an Gold 91,9, 95,98 Proz., an Silber 51,9, 55,24 und 57,57 Proz. Durch die Zinkkästen gehen 60 t in 24 Std., die Laugen enthalten nachher nur noch Spuren von Gold und 0,6—2,4 g Silber. Der Verbrauch von Cyankalium für 1 t Erz beträgt etwa 4 Pfd., was gegenüber der Goldlaugerei sehr viel ist, der Zinkverbrauch etwa 1,1 Pfd. Die Laugereikosten werden zu 5,60 M angegeben. Die Cyanidbehandlung eignet sich also sehr wohl für arme Silbererze, feine Zerkleinerung und Klassifikation sind aber nötig, man erzielt bessere Erfolge mit größeren Mengen dünner Lauge als kleineren Mengen starker Lauge. Durchlüftung der Masse ist unbedingt nötig. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 91.)

Fortschritte in der Anwendung überhitzten Dampfes. Von Burkhardt. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 809, 872.)

Portlandzement und Hochofenschlacke. Von H. Passow. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 878.)

Die Fortschritte des Talbot-Prozesses. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 384, 402, 414.)

Cyanidlaugerei von Schwefel-Tellurerzen. Von Philipp Argall. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 53.)

Experimentier-Flammofen. Von J. Mc A. Johnson. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 88.)

Die Verwertung von Hochofengasen für Kraftzwecke. Von Ch. Kirchhoff. (Journ. Franklin Institute 1903. 156, 81.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Über die Darstellung von Argon mittels elektrischer Funken.

Von A. Becker.

Verf. beschreibt einen Apparat zur Darstellung von Argon mittels elektrischer Funken, der im Gegensatz zu dem von Rayleigh und Ramsay angewendeten größere Einfachheit und größere Sicherheit gegen das Zerspringen bietet, außerdem für Dauerbetrieb geeignet ist. Er konnte damit in wenigen Tagen 2 l Gas erhalten, das in der nämlichen Weise in kleinerem Maßstabe weiter behandelt etwa 600 ccm Argon lieferte. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 600.)

### Zur Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff.

Von E. Müller.

Luther und Wilson<sup>17)</sup> haben gefunden, daß die nämliche Arbeit erforderlich ist, um die niedrigste Oxydationsstufe eines Stoffes direkt zur höchsten zu oxydieren, wie auf dem Umwege, daß die niedrigste Stufe zunächst zu einer mittleren und diese dann zur höchsten oxydiert wird. Sie haben diese Beziehung für metallisches Kupfer und seine beiden Oxydationsstufen bei einer bestimmten Konzentration geprüft und bestätigt gefunden. Verf. gibt nun zunächst eine graphische Methode an, die erlaubt, die Verschiebung der Potentiallagen, die den Verlauf der chemischen Reaktion gibt, in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen leicht zu übersehen, und wendet dann die gewonnenen Resultate auf die Oxydationsstufen des Jods an, von denen vier in den Bereich der Untersuchung gezogen werden. Sie ergibt eine qualitative Übereinstimmung mit dem obigen Satze, und auch ihre Resultate werden graphisch dargestellt. Da sie jedoch nur für saure Lösungen gültig sind, so dehnt sie Verf. auch auf alkalische aus und findet für diese, daß eine Reaktion nicht in allen Fällen erfolgen muß, da die oben angegebene Regel für den Verlauf der chemischen Reaktion nur dann strenge Gültigkeit hat, wenn es sich um direkt aufeinander folgende Stufen eines Stoffes handelt. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 584.)

Über Alkalicarbid. Von H. Moissan. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 45.)

Elektrolytische Versuche über Silicium. Von Th. Groß. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 70.)

Elektrolytische Metallgewinnung. Von A. Frasch. Beschreibung eines Apparates zur Metallgewinnung aus Kupfer- und Nickelerzen. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 71.)

Zur Theorie der Indigoreduktion. Von A. Binz<sup>18)</sup>. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 599.)

<sup>17)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 272.

<sup>18)</sup> Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 609.