

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 19. September 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 75.)

No. 17. Jahrgang XXVII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Über das Gesetz der Wärmekonstanten und die Bildungswärme von Baryumverbindungen.

Von D. Tommasi.

Ganz kürzlich hat Guntz die Oxydationswärme des Baryums bestimmt und gefunden: $Ba + O = BaO$ fest; 133,4 Kal. Diese Zahl läßt leicht die Berechnung der wirklichen Bildungswärme des gelösten Baryumschlorids zu, welche gleich 198,8 Kal. ist. Um die Wärmekonstante des Baryums zu erhalten, braucht man nur von der Bildungswärme des gelösten Kaliumchlorides (100,8 Kal.) die Bildungswärme des gleichfalls gelösten Baryumchlorides abzuziehen: $2 \cdot 100,8 - 198,8 = 2,8$ Kal. Da man nun die Wärmekonstante des Baryums (2,8 Kal.) kennt, so ist es leicht, mit Hilfe des Gesetzes von den Wärmekonstanten die Bildungswärmen aller löslichen Verbindungen jenes Metalles zu bestimmen. Was für die Baryumverbindungen gilt, läßt sich ausnahmslos auf alle anorganischen und organischen Salze anwenden. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 858.) γ

Über die Wärmeabgabe des Radiums.

Von C. Runge und J. Precht.

P. Curie und A. Laborde haben beobachtet¹⁾, daß Chlorradium dauernd Wärme abgibt, und haben diese Wärme auf etwa 100 g-Kal. in 1 Std. für 1 g reinen Radiums bestimmt. Die Verf. haben nun zunächst die Messung von Curie und Laborde wiederholt, indem sie die Wärmeabgabe des Radiumsalzes verglichen mit der Wärmeabgabe einer kleinen Platinspirale, durch die ein elektrischer Strom geschickt wurde. Ein zweites Mal brachten sie die Wärmequellen in eine Bleikapsel von etwa 3 mm Wandstärke und verglichen wieder ihre Wärmemengen. Im ersten Falle fanden die Verf. für 1 g Radium eine Wärmeentwicklung von 105 Kal. in 1 Std. Im zweiten Falle ergab sich eine geringe Differenz. Die Verf. schließen daraus, daß die kinetische Energie der vom Radium abgeschleuderten positiv und negativ geladenen Teilchen, soweit sie durch den Bleimantel aufgehalten werden, nur einen geringen Bruchteil von der im Radium entwickelten Wärmemenge beträgt. Die Energie der in 1 Std. von 1 g Radium abgeschleuderten Teilchen halten die Verf. für geringer als 5,3 Kal., d. i. $2,2 \cdot 10^8$ Erg. Das Gramm Radium würde durch alle die Teilchen, die mit mehr als $\frac{1}{10}$ der Lichtgeschwindigkeit abgeschleudert werden, in 1000 Jahren noch nicht einen Massenverlust von $\frac{1}{2}$ mg erleiden. (Nach einges. Sonderabdruck aus den Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wissensch. 1903. 38, 783.) c

Über die Erhöhung der oxydierenden Wirkungen gewisser Metallsalze durch alkalische Substanzen, insbesondere durch Pflanzenbasen. Von Ed. Schaer. (Arch. Pharm. 1903. 241, 401.)

2. Anorganische Chemie.

Mercurosulfid.

Von Chas. Baskerville.

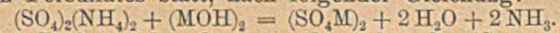
Im Anschluß an frühere Versuche über die Reaktionen zwischen Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure von F. W. Miller und dem Verf.²⁾ wurden 10 g Quecksilber mit 50 g chemisch reiner Schwefelsäure (99,65-proz.) in einer Glasflasche mit eingeschlifftem Glasstöpsel von etwa 100 ccm Inhalt überschichtet und bei Laboratoriumstemperatur (niemals über 30°C.) stehen gelassen. Die Flasche war nie direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen. Als sie vor kurzem nach 5 Jahren und 1 Woche geöffnet wurde, war ein starker Druck vorhanden, und es entwichen beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd. Gleichzeitig hatte sich Quecksilbersulfid gebildet, und in dieser Hinsicht ähnelt das Quecksilber bei dieser Reaktion dem Kupfer mehr, als man glaubte. Auf dem glänzenden Metalle hatten sich Flocken abgeschieden, welche den Plättchen vom Mercurosulfid ähnelten. Die bräunlich schwarzen Plättchen (etwa 0,2 g) wurden analysiert. Mercurosulfid wird beim Erhitzen im geschlossenen Rohre weiß (zweifellos infolge von Oxydation), wird schwach gelblich und schmilzt dann zu einer dunkel orangebraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen, festen Masse erstarrt, wie es Mercurosulfat tut. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 799.) γ

¹⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 329. ²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 19, 873.

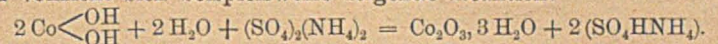
Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Metalloxyde.

Von A. Seyewetz und P. Trawitz.

A. Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Protoxyde. Wenn man Ammoniumpersulfat auf Protoxyde einwirken läßt, so findet 1. Entwicklung von Ammoniak und wahrscheinlich Bildung des entsprechenden Persulfates statt, nach folgender Gleichung:

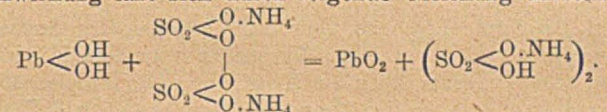


2. Es findet Bildung des Sesquioxydes oder des Superoxydes statt, wenn man die ausgefällten und feuchten Protoxyde mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat in der Kälte behandelt. Die Umsetzung wird durch Erhitzen sehr beschleunigt. Dabei reagieren aber die meisten der gebildeten Sesquioxyde und Superoxyde auf überschüssiges Ammoniumpersulfat weiter. So verhalten sich Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Mangan-, Chrom-, Silber-, Quecksilber- und Zinnprotoxyd. Mit Kobaltoxyd vollzieht sich beispielsweise folgende Reaktion:



Bleioxyd setzt sich ebenfalls in das Superoxyd um, letzteres reagiert aber in der Siedehitze nicht auf überschüssiges Ammoniumpersulfat.

B. Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Bleihydroxyd. Diese Einwirkung läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

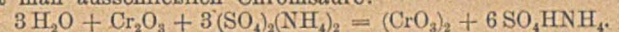


C. Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Superoxyde.

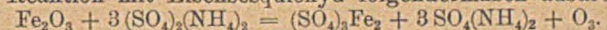
a) Wenn man eine Lösung von Ammoniumpersulfat mit den Hydroxyden des Nickel- oder Kupfersesquioxydes kochen läßt, so geht folgende Reaktion vor sich:



b) Wenn man gefälltes Manganhydroxyd mit einem Überschuße von Ammoniumpersulfatlösung kochen läßt, so löst sich das Oxyd zum Teil auf, und man erhält eine violette Lösung, welche alle Eigenschaften der Übermangansäure MnO_4H besitzt. c) Läßt man das gefällte Hydroxyd des Chromsesquioxydes mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat kochen, so erhält man ausschließlich Chromsäure:



D. Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf die Oxyde von Eisen, Kobalt, Aluminium, Wismut, Cer, Quecksilber, Silber und Platin. Die Hydroxyde von Eisen- und von Aluminiumsesquioxyd, sowie die Superoxyde vom Quecksilber, Platin, Wismut und Cer im gefällten Zustande lösen sich in der Wärme in Ammoniumpersulfatlösungen auf und geben die größte Menge an entsprechendem Sulfat unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff. Beispielsweise läßt sich die Reaktion mit Eisensesquioxyd folgendermaßen ausdrücken:



Gefälltes Silberoxyd verursacht bereits Sauerstoffentwicklung in der Kälte unter Temperaturerhöhung, das wenig lösliche Silbersulfat fällt in dem Maße, wie es sich bildet, nieder. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 868.) γ

Über Carbonatopentamminkobaltsalze.

Von A. Werner und N. Goslings.

Die Verf. haben einige Carbonatopentamminkobaltialke dargestellt, sie entsprechen der Formel $[O_3CCo(NH_3)_5]X$; sie sind braun- bis violettrote Verbindungen, die sich durch größere Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Den Carbonatrest enthalten sie in fester Bindung, so daß er durch die für Carbonat-Ionen charakteristischen Reagentien nicht angezeigt wird. Durch Säuren, auch verdünnte, wird jedoch, was auch bei den Carbonatotetramminalsalzen der Fall ist, sofort Kohlendioxyd entwickelt. Das Carbonatopentamminkobaltnitrat, $(Co \begin{matrix} CO_3 \\ (NH_3)_5 \end{matrix})NO_3 + H_2O$, wird erhalten, indem man eine Lösung von 100 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 150 g Ammoniumcarbonat in 150 ccm Wasser und 250 ccm 20-proz. Ammoniak mischt und an der Luft bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach 12 Std. haben sich dunkelrote, zu Büscheln vereinigte, spießförmige Kryställchen abgeschieden. — Wird dieses Salz in wenig Wasser gelöst und festes Bromkalium zugesetzt, so fällt auf Zusatz von Alkohol das Carbonatopentamminkobalt-

bromid, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3)\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, aus: rote, quadratische Krystalle. In entsprechender Weise wurde das Jodid $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3)\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ erhalten: rote, unregelmäßig ausgebildete Tafeln. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2378.) β

3. Organische Chemie.

Einwirkung von Triäthylphosphin auf Äthylchlorhydrin.

Von A. Partheil und A. Gronover.

Erhitzt man molekulare Mengen der beiden Körper in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr zwei Stunden auf 150° , so entsteht Oxäthyltriäthylphosphoniumchlorid $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ in fast quantitativer Ausbeute. Es bildet eine weiße, sehr hygroskopische Krystallmasse. Feuchtes Silberoxyd scheidet aus der wässrigen Lösung des Chlorides Chlorsilber aus, und beim Verdunsten des Filtrates im Vakuumexsikkator hinterbleibt Oxäthyltriäthylphosphoniumhydroxyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ als sehr hygroskopische Krystallmasse. — Es wurden ferner das Platin-, Gold- und Quecksilbersalz des Chlorids dargestellt, die alle drei haltbare Krystalle liefern. (Arch. Pharm. 1903. 241, 409.) s

Normal-Propylphosphin.

Von A. Partheil und A. Gronover.

Das Isopropylphosphin, $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{PH}_2$, wurde bereits von A. W. Hofmann³⁾ dargestellt; das bisher unbekannte Normal-Propylphosphin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PH}_2$ erhielten die Verf. durch Erhitzen der entsprechenden Mengen Normalpropyljodid, Phosphoniumjodid und Zinkoxyd im geschlossenen Rohre. Es bildet nach dem Abdestillieren, Trocknen und Fraktionieren im Wasserstoffstrome eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehm Phosphingeruch und 53° Siedepunkt; an der Luft entzündet es sich. (Arch. Pharm. 1903. 241, 411.) s

Über das Guanidin; Beitrag zur Kenntnis seiner Acylderivate.

Von G. Korndörfer.

Verf. berichtet eingehend über das Verhalten des Guanidins gegen Essigsäureanhydrid, bei welchen Versuchen vom Guanidincarbonat ausgegangen wurde; ferner über die Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Guanidincarbonat, sowie über die Einwirkung von Säurechloriden auf Guanidinhydrochlorid. (Arch. Pharm. 1903. 241, 449.) s

m-Nitronitrosobenzol.

Von Friedrich J. Alway.

In einer früheren Mitteilung⁴⁾ hat Verf. erwähnt, daß die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure sich als eine gute Darstellungsmethode für verschiedene Hydroxylaminverbindungen bewährt hat, welche man dann leicht durch Oxydation in die entsprechenden Nitrosoverbindungen überführen kann. Letztere sind durch Dampfdestillation bequem in reinem Zustande zu erhalten. Auf diesem Wege wurde aus m-Dinitrobenzol ein Körper mit den eigentümlichen Eigenschaften der Nitrosokörper erhalten. Verf. hat diesen Körper in reinem Zustande gewonnen und analysiert. Seiner Zusammensetzung und seinen Reaktionen nach ist er als m-Nitronitrosobenzol zu betrachten. Durch die Einwirkung von Anilin liefert der neue Nitrosokörper m-Nitroazobenzol. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2530.) δ

Über die Verseifungsprodukte der Diazoester.

Von H. Euler.

Beim Studium der Diazoester und ihrer Verseifungsprodukte sind Bamberger und Hantzsch zu verschiedenen Resultaten gekommen. Die Diazoester werden von Bamberger wegen ihrer raschen Kuppelung und ihrer Verseifung zu normalem Diazotat für „normale“ Ester angesehen, während Hantzsch sie für Antidiazoverbindungen hält, da nach seinen Versuchen die Diazoester nicht zu Syn-, sondern zu Antidiazotaten verseift werden. Verf. hat nun auf Wunsch von Bamberger die Verseifungsprodukte des Diazobenzolesters und des p-Bromdiazobenzolesters nochmals untersucht. I. Er erhielt das Resultat, daß unter den angegebenen Bedingungen α -Naphthol ebenso gut wie β -Naphthol zur Unterscheidung von normalem und Isodiazotat geeignet ist. II. Während Kaliumisodiazotat stundenlang keine Spuren von Färbung oder Fällung zeigt, tritt bei den Verseifungsprodukten des Diazobenzolmethylesters die Kuppelung mit α - und β -Naphthol sehr rasch ein, und zwar bei Anwendung von 0,2- und 1,2-normaler Natronlauge so gut wie augenblicklich, bei Anwendung von 30-proz. Natronlauge als Verseifungslösung nach etwa 30 Min. Die Verseifungsprodukte verhalten sich zufolge der Vergleiche wie unzweifelhafte Syn- (normale) Diazokörper. III. Die Verseifungsprodukte des p-Bromdiazobenzolesters verhalten sich bei der Kuppelung analog wie diejenigen des Diazobenzolesters. Unter den verschiedenen angegebenen Bedingungen verhalten sich die Verseifungsprodukte auch dieses Esters bei der Kuppelung wie

³⁾ D. chem. Ges. Ber. 1873. 6, 294.

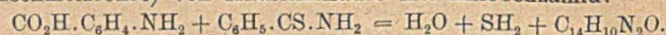
⁴⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 108, 215.

normale Diazotate. — Die Ergebnisse des Verf. stehen somit in Übereinstimmung mit den Angaben von Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2503.) δ

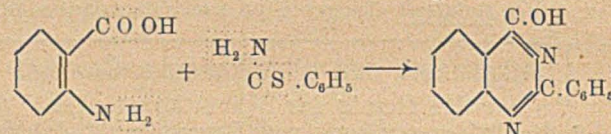
Synthese des Phen- β -phenyl- α -oxymiazins.

Von Br. Pawlewski.

Das Phen- β -phenyl- α -oxymiazin läßt sich sehr leicht und direkt synthetisch erhalten durch Kondensation (2-stünd. Erhitzen auf 175 – 180° im Einschmelzrohr) von Antranilsäure mit Thiobenzamid:



Wenn man den erhaltenen Körper (Schmp. 235°) als ein Miazinderivat ansieht, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema dargestellt werden:



Der Körper ist in Wasser unlöslich; er löst sich in Ammoniak, Alkalien und Säuren, ziemlich schwierig in Alkohol, Essigsäure und Ligroin; leicht löslich ist er in Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2384.) β

Über einige Derivate und Kondensationsprodukte des β -Oxy- α -naphthaldehydes. Von A. Helbronner. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 878.)

Einwirkung des Ammoniaks auf das Äthylendioxyd des β -o-Zylohexandiols. Von Léon Brunel. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 885.)

4. Analytische Chemie.

Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Von Fr. Kutscher und H. Steudel.

Nach den Untersuchungen des Verf. hat sich die bequeme Methode Kjeldahls beim Kreatin, Kreatinin, Lysin, Hystidin, Körpern, die von hervorragender physiologischer Wichtigkeit sind, als höchst unzuverlässig erwiesen; die Reihe der Substanzen, bei welchen nach dieser Methode zu niedrige Werte erhalten werden, würde sich nach Ansicht der Verf. sicher noch vermehren lassen. Selbst Substanzen wie die Harnsäure, die leicht und vollständig ihren Stickstoff als Ammoniak abgeben, liefern schwankende Zahlen, sobald man nicht das Optimum der Bedingungen genau einhält. Über die Form, in welcher der Stickstoff in Verlust geht, haben die Verf. einige Versuche angestellt, sind damit aber nicht zu einem entscheidenden Resultate gekommen. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 12.)

Die Verf. erhitzen die Substanzen mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat und oxydierten schließlich mit Kaliumpermanganat, auch wurde die Kochdauer nur bis höchstens 60 Min. ausgedehnt. Ref. hat auf diese Weise früher auch beim Hornmehle, Fischguano usw. bedeutend weniger Stickstoff (bis 0,5 Proz.) gefunden, dagegen wurden richtige Werte erhalten, sobald Quecksilber verwendet und die Kochdauer bis 2 Std. ausgedehnt wurde; er wird versuchen, ob man auch beim Kreatin, Kreatinin usw. durch Zusatz von Quecksilber richtige Werte erhält. ω

Das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse.⁵⁾

Von M. Dennstedt und F. Haßler.

Bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen organischen Körpern im Sauerstoffstrome mit Platinquarz muß man dafür sorgen, daß für die Verbrennung der vergasteten Substanz stets überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, anderenfalls können Spuren von Stickstoff als Stickoxyd, welches von dem Bleisuperoxyd nicht absorbiert wird, entweichen und sich im Chlorcalciumrohre infolge einer nachträglichen Oxydation als Stickstoffdioxid bzw. Salpetersäure ansammeln. Bei der Verbrennung von schwefelreichen Verbindungen muß der vordere Teil des Verbrennungsrohres, welcher das Schiffchen mit Bleisuperoxyd enthält, von Anfang an auf 200 – 300° erhitzt werden, um eine vollständige Absorption des zum Teil als Schwefeltrioxyd entweichenden Schwefels zu erzielen. Nach den weiteren Mitteilungen der Verf. verhalten sich Chlor und Brom Bleisuperoxyd gegenüber vollständig gleich, d. h. die Absorption, welche erst bei 200 – 220° beginnt, wird bei 260 – 280° vollständig. Analog wie Chlor und Brom verhält sich Bromwasserstoff, während Chlorwasserstoff von dem Bleisuperoxyd schon bei 110 – 120° unter Bildung von Bleichlorid und freiem Chlor, welches letzteres bei solch niedriger Temperatur entweicht, aufgenommen wird. Hält man bei der Verbrennung eine Temperatur bis etwa 300° ein, so setzen sich das Chlor und Brom mit dem Bleisuperoxyd zu Bleichlorid bzw. Bleioxybromid um, welche leicht in Lösung gebracht werden können; steigert man jedoch die Temperatur auf 450° und noch höher, so entstehen gesinterte oder sogar geschmolzene Massen, welchen die Halogene nur sehr schwer entzogen werden können. Bei der Verbrennung chlor- und bromhaltiger Körper empfiehlt es sich daher, für die Erhitzung des vorderen Teiles des Verbrennungsrohres die Flamme so klein zu halten, daß sie die eiserne Schiene kaum berührt, und außerdem das erste Schiffchen mit dem Bleisuperoxyd 10 – 15 cm von dem erhitzten Platinquarz zu entfernen. Zur Abhaltung der strahlenden Wärme wird hinter dem Platinquarz eine 5 cm lange Schicht gewöhn-

⁵⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 324.

lichen Quarzes eingeschaltet. Ist die Verbrennung beendet, so erwärmt man für die Chlor- und Brombestimmung das Bleisuperoxyd, sowie die Schiffehen mit je etwa 25 ccm 20-proz. Kalilauge, gibt die Flüssigkeit samt dem Bleisuperoxyd in einen 250 ccm-Zylinder, wäscht gut nach und schüttelt die auf 200 ccm aufgefüllte Flüssigkeit einige Stunden in der Schüttelmaschine. Hierauf wird filtriert und in einem aliquoten Teile des Filtrates das Halogen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure gefällt. Da Jod selbst bei einer Temperatur von etwa 300° nur zum Teil von Bleisuperoxyd aufgenommen wird, so muß man bei der Elementaranalyse jodhaltiger Körper molekulares Silber, welches die Halogene schon bei 200° vollständig aufnimmt, als Absorptionsmittel für das Halogen verwenden. Weitere Versuche zeigten, daß bei einer nach den Verf. ausgeführten Verbrennung von einer Kohlendioxidaufnahme durch die infolge zu starken Erhitzens entstehende Mennige keine Rede sein kann. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 417.) *st*

Quantitative

Bestimmung des Schwefels durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von J. Petersen.

Nach den Mitteilungen des Verf. gelingt es nicht nur, elementaren Schwefel mittels Wasserstoffsuperoxydes in alkalischer Lösung quantitativ in Schwefelsäure überzuführen, sondern nach diesem Verfahren kann auch der Schwefel im Schwefelkohlenstoff, sowie in verschiedenen organischen Verbindungen quantitativ bestimmt werden. Bei der Bestimmung des Schwefels im Schießpulver erhitzt man 0,4–0,8 g des Pulvers mit 40 ccm 2-proz. Natronlauge 20 Min. lang zum Kochen, läßt etwas abkühlen, setzt 50 ccm etwa 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu und kocht abermals 5 Min. lang. Jetzt wird Salzsäure im Überschuß hinzugefügt, die Flüssigkeit noch einmal aufgekocht und hierauf filtriert. Filtrat und Waschwasser werden, um die Salpetersäure zu verjagen, zur Trockne eingedampft. In dem mit Salzsäure und Wasser aufgenommenen Eindampfrückstande fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Bei organischen Verbindungen gelingt die Oxydation des Schwefels nicht nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung. Nach dieser Arbeitsweise konnte der Schwefel im Thioharnstoff, Sulfo-carbanilid, Allylsulfharnstoff, im Rhodankalium, im Phenylsenföle bestimmt werden, während z. B. Thiophen, Thiophenol, myronsaures Kalium durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entweder gar nicht angegriffen oder nur unvollständig oxydiert werden. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 406.) *st*

Reinigung des Schwefelwasserstoffs für den Nachweis von Arsen.

Von Armand Gautier.

Um Schwefelwasserstoff vollkommen zu reinigen, leitet Verf. das zunächst mit Wasser gewaschene Gas durch eine senkrecht stehende, 30 cm hohe Säule von feuchtem Bimsstein, danach durch eine Verbrennungsröhre, die auf eine Länge von 25 cm mit Glasscherben gefüllt und auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Das Gas durchstreift sodann einen Gauthierschen Blasenähler mit Schlangenrohr, der mit einer konzentrierten Baryumsulfidlösung gefüllt ist, und in dem sich noch Spuren von Arsenverbindungen absetzen; schließlich geht das Gas durch ein Rohr mit Watteflocken hindurch, bevor es in die Flüssigkeit tritt, in der es reagieren soll. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 867.) *γ*

Methode zum Nachweis von Chloriden, Bromiden und Jodiden.

Von Stanley Benedict und J. F. Snell.

Die Trennung der drei Halogene kann in geeigneter Weise in einem ziemlich weiten Reagensrohre (etwa 2 cm) bewerkstelligt werden, in welchem eine Flüssigkeit, ohne Verlust durch Stoßen zu erleiden, gekocht werden kann. Die gesamte Analyse nimmt nicht mehr als 10 Min. in Anspruch. Die benutzten Reagentien sind neutrales Kaliumjodat von $\frac{1}{10}$ -, Kaliumjodid von $\frac{1}{5}$ - und Salpetersäure von 5-facher molarer Konzentration (spez. Gew. der Salpetersäure 1,18). Die Ausführung ist folgende: a) Zu der neutralen Lösung gibt man Kaliumjodat und säuert mit Essigsäure an. Färbung zeigt die Gegenwart von Jodid an, welche durch Schütteln eines Teiles mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff bestätigt werden kann. b) Wenn Jodid gefunden wird, gibt man etwas mehr Kaliumjodat zu der Hauptmenge der Lösung und kocht. Man wiederholt dies so lange, bis weiterer Zusatz von Jodat keine Färbung mehr erzeugt, vermeidet aber einen größeren Überschuß an Jodat. Wenn man das frei gewordene Jod durch Kochen ausgetrieben hat, gibt man zu der Lösung fast die Hälfte ihres Volumens verdünnte Salpetersäure hinzu. Die Färbung zeigt Bromid an, was durch Schütteln eines Teiles mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff bestätigt werden kann. c) Man kocht den Hauptteil der Lösung, bis sie farblos ist, gibt 1 oder 2 ccm Kaliumjodid hinzu und kocht wieder bis zur Farblosigkeit. Das Kaliumjodid reduziert den Überschuß des Jodates, und der Überschuß des zugesetzten Jodides wird durch die Salpetersäure zerstört. Man kocht wiederum bis zur vollkommenen Farblosigkeit, gibt danach ein gleiches Volumen konzentrierter Salpetersäure und ein paar Tropfen Silbernitrat hinzu. Ein weißer Niederschlag, unlöslich beim Erwärmen, zeigt das Chlorid an. — Wenn Sulfoeyanat zugegen ist, muß die Prüfung auf Jodid in einem kleinen Anteil der Lösung nach Zusatz von Natriumacetat aus-

geführt werden (gleiches Volumen $\frac{1}{2}$ -Essigsäurelösung). Der Hauptanteil der Lösung wird wie oben behandelt, da die Sulfoeyansäure und die Jodwasserstoffsäure beide in Gegenwart der Essigsäure vollkommen oxydiert werden. Falls Salze anderer Säuren zugegen sind, säuert man die Lösung mit verdünnter Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat. Den ausgewaschenen Niederschlag digeriert man mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die Halogenwasserstoffsäuren und Sulfoeyanwasserstoffsäure werden so in Lösung gebracht. Man neutralisiert die Lösung, filtriert den Niederschlag von Zinkhydroxyd oder Zinkcarbonat ab und verfährt, wie oben angegeben ist, weiter. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 809.) *γ*

Über die Bestimmung des Siliciums in Schmiedeeisen.

Von George Frederick Horsley.

Der große Nachteil des gewöhnlichen Salpeterschwefelsäure-Verfahrens bei der Bestimmung des Siliciums in Schmiedeeisen liegt in der Neigung des Säuregemisches, explosionsartig gegen das Ende der vorangehenden Eindampfung zur Trockne herumszuspritzen. Auch zeigt sich gewöhnlich Neigung zur Bildung gallertartiger Kieselsäure. Folgendes Verfahren besitzt diese Nachteile nicht: Zu 1 g Schmiedeeisen gibt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 T. Säure auf 4 T. Wasser) und 15 ccm Salzsäure. Man kocht ein, bis sich Schwefelsäuredämpfe entwickeln, und kühlt dann ab. Es werden 100 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure hinzugegeben. Nach dem Kochen filtriert man und wäscht einmal mit 5 ccm Salzsäure und viermal mit heißem Wasser aus, trocknet und glüht. (Chem. News 1903. 88, 136.) *γ*

Titrimetrische Eisenbestimmung mittels Kaliumpermanganates.

Von A. Skrabal.

Aus der Arbeit des Verf., in welcher besonders die störende Wirkung von Chloriden bei der Titration von Ferrosalzen mit Kaliumpermanganat studiert wurde, ist folgendes hervorzuheben: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Ferrosalz entsteht ein Eisenprimäroxyd, welches im stande ist, sogen. Akzeptoren, z. B. Chlorwasserstoff, die sich unter gleichen Bedingungen Permanganat gegenüber indifferent verhalten, zu oxydieren. Der wirksame Teil des Eisenprimäroxydes ist das Kation, derjenige des Chlorwasserstoffs das Chlorion. Durch die Gegenwart von Ammoniumsulfat wird die Chlorentwicklung in der Chloride enthaltenden Eisensalzlösung vermehrt und infolgedessen eine größere als dem Ferrosalz entsprechende Menge Kaliumpermanganat verbraucht. Diesen Mehrverbrauch an Permanganat kann man in der Weise vermindern bzw. so gut wie vollständig beseitigen, daß in schwach saurer oder alkalischer Lösung titriert wird, oder durch Zusatz von Salzen — Sulfaten —, welche die Konzentration der Chlorionen, sowie diejenige der Kationen des Eisenprimäroxydes herabdrücken, und endlich durch Anwendung von Salzen wie Mangansulfat, welche sich mit dem Eisenprimäroxyd umzusetzen vermögen, wenn das hierbei entstehende Oxyd mit Chlorwasserstoff nicht so energisch reagiert wie das Primäroxyd. In diesen Fällen dürfen außer Salzsäure keine anderen Körper zugegen sein, welche als Akzeptoren wirken können. Bei der Titration in schwefelsaurer Lösung ist ein großer Schwefelsäureüberschuß anzuwenden. Als Reduktionsmittel bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat in salzsaurer Lösung wirkt Zinnchlorür, dessen Überschuß mittels Sublimates entfernt wird, vorzüglich. Man darf jedoch nur einen sehr geringen Überschuß an Zinnchlorür anwenden, da anderenfalls der Permanganatverbrauch infolge der Einwirkung des intermediär sich bildenden Eisenprimäroxydes auf das suspendierte Quecksilberchlorür um 0,13 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung und noch mehr erhöht werden kann. Da Zinnchlorür auch Kupferoxydsalze zu reduzieren vermag, so kann das Eisen in Erzen mit hohem Kupfergehalte nicht durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden. Was die Titerstellung der Permanganatlösung anbelangt, so darf diese nur gegen chemisch reines Eisen oder Eisendraht von bekannter Zusammensetzung erfolgen. Reines Eisen kann durch Elektrolyse von Ferroammoniumsulfat bei 0,3–0,4 V. Spannung und bei einer Stromstärke von einigen Hundertstel Ampère erhalten werden. Soll Eisendraht zur Titerstellung verwendet werden, so löst man den Draht in Schwefelsäure, gibt zur warmen Lösung etwa 15 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung, wodurch der größte Teil des vorhandenen Carbides zerstört wird. Läßt man die Flüssigkeit über Nacht an einem warmen Orte stehen, so verschwindet auch der Rest des Carbides. Man setzt jetzt konzentrierte Salzsäure zu der Lösung hinzu, erhitzt zum Kochen und behandelt die Flüssigkeit in der von Zimmermann-Reinhard beschriebenen Weise weiter. (Ztschr. anal. Chem. 1903. 42, 359.) *st*

Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan.

Von H. Raab und L. Wessely.

Um Schwefelmangan rasch abfiltrieren und nach dem Trocknen leicht von dem Filter loslösen zu können, fällt man Mangansalzlösungen unterhalb des Siedepunktes als fleischrotes Mangansulfür und verwandelt diesen Niederschlag bei Gegenwart einer großen Menge Ammoniak durch Erhitzen im kochenden Wasserbade in wasserfreies grünes Mangansulfür. Wird das Filter, nachdem der Schwefelmanganniederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen ist, einmal mit Alkohol gefüllt,

so kann man den Niederschlag nach ein- bis zweistündigem Trocknen leicht von dem Filter ablösen und erhält oft schon nach dem ersten Glühen ein konstantes Gewicht des gebildeten Manganoxyduloxydes. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 433.) *st*

Gasometrische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze.

Von M. Wegner.

Die gasometrische Bestimmung der Ameisensäure gründet sich darauf, daß die Ameisensäure durch konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur in Wasser und Kohlenoxyd, welches letzteres gemessen werden kann, zerlegt wird. Der für die Bestimmung erforderliche Apparat besteht aus zwei weithalsigen Kölbchen von je 100 ccm Inhalt, von denen das eine mit einem vierfach, das zweite mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Das erstere Kölbchen steht mit einem Kohlensäureapparate in Verbindung und wird mit 2 ccm einer höchstens 5-proz. Natriumformatlösung beschickt. In die zweite Bohrung des Stopfens des ersten Kölbchens ist ein Thermometer, in die dritte ein Tropftrichter, dessen Abflußrohr mit Wasser vollgesaugt und dessen Kugel mit 25–30 ccm konzentrierter Schwefelsäure beschickt wird, eingefügt, während in die vierte Bohrung des Stopfens das Gasentbindungsrohr, welches mit dem zweiten Kölbchen verbunden wird, hineinragt. Durch die zweite Bohrung des zweiten Kölbchens ragt ebenfalls ein Thermometer, während in die dritte Bohrung das mit dem Azotometer verbundene Gasentbindungsrohr eingefügt ist. In das zweite Kölbchen gibt man etwa 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure, während das Azotometer mit Kalilauge beschickt wird. Bei der Ausführung der Bestimmung verdrängt man zunächst die Luft in dem Apparate durch Kohlensäure und erhitzt die Schwefelsäure in dem zweiten Kölbchen auf 180°. Ist das Flüssigkeitsniveau in der Gasburette auf 0° eingestellt, so läßt man so viel Schwefelsäure aus dem Tropftrichter in das erste Kölbchen einfließen, daß das Trichterrohr noch mit Säure gefüllt bleibt, mischt den Inhalt des Kölbchens und erwärmt ihn schließlich ebenfalls auf 180°. Die in dem Verbindungsrohr der beiden Kölbchen sich niederschlagende Feuchtigkeit muß durch Erwärmen in das zweite Kölbchen übergetrieben werden, da diese stets unzersetzte Ameisensäure enthält. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird abermals Kohlensäure durch den Apparat geleitet und schließlich das Gasvolumen in bekannter Weise abgelesen und aus diesem die Ameisensäure berechnet. Störend bei dieser Bestimmung wirkt das Nitrit, welches viele Formate enthalten. Zur Entfernung des Nitrites kocht Verf. die 10-proz. nitritthaltige Natriumformatlösung unter Zusatz von Chlorammonium 1 Stunde lang, wobei der Kolben der Flüchtigkeit des Ammoniumformates wegen mit einem 1 m langen Rückflußkühler versehen wird. (*Ztschr. anal. Chem.* 1903. 42, 427.) *st*

Eisenchlorid

als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure.

Von L. Rosenthaler.

Tropfelt man zu der heißen wässerigen Lösung eines neutralen Tartrates Eisenchloridlösung, so entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, der sich anfangs wieder löst und erst bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid sich vollständig abscheidet. Der Niederschlag tritt noch in 0,1-proz. Lösung auf; er ist leicht löslich in Salz- und Schwefelsäure, auch in Ammoniak und Natronlauge ist er löslich. Mit Oxalaten und Citraten gibt Eisenchlorid ebenfalls Niederschläge, allerdings nur in verdünnten Lösungen. (*Arch. Pharm.* 1903. 241, 479.) *s*

Über eine

neue Methode quantitativer Bestimmung von Zucker im Harn.

Von Emil C. Behrendt.

Das neue Verfahren wurde angestrebt, weil die Titration mit Fehlingscher Lösung bei eisenhaltigen Harnen nicht mit der üblichen Endreaktion (Verhalten gegen Ferrocyankalium) durchgeführt werden kann. Es basiert auf der Reduktion der alkalischen Wismutlösung und Messung des entstandenen Niederschlages dem Volumen nach. Die Lösung wurde abweichend von der üblichen Nylanderschen hergestellt, indem 32,747 g ($\frac{1}{20}$ Mol.-Gew.) Wismutsubnitrat mit 500 ccm doppelt-normaler Natronlauge übergossen, der Niederschlag durch Zusatz von 50 g Seignettesalz in Lösung gebracht und diese zu 1 l aufgefüllt wurde. 10 ccm dieser Lösung werden mit 10 ccm des zu untersuchenden Harns in einem starkwandigen Reagierglase mit genauer Einteilung in cmm etwa $\frac{1}{2}$ Std. im Wasserbade erhitzt, 15–20 Min. erkalten gelassen; dann wird das Volumen des in Form eines festen Niederschlages abgesetzten Wismutoxyduls abgelesen. Aus seinen Versuchen schließt Verf., daß 1 ccm Wismutoxydul 1,4 Proz. Zucker entspricht. Eine Korrektur für die ausfallenden Phosphate soll noch ausgearbeitet werden. (*D. med. Wochenschr.* 1903. 29, 625.) *sp*

Über Metalltitrationen mittels Jodsäure. Von E. Rupp. (*Arch. Pharm.* 1903. 241, 435.)

Über die Titrimetrie von Mercurio- und von Mercurio- + Mercuri-verbindungen. Von E. Rupp. (*Arch. Pharm.* 1903. 241, 444.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Die Bestimmung

der Bernsteinsäure im Weine nebst Bemerkungen über die Bestimmung der Äpfelsäure und der Milchsäure im Weine.

Von R. Kunz.

Das von A. Rau vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Bernsteinsäure im Weine kann nach den Untersuchungen des Verf. keine brauchbaren Resultate liefern, da sich die im Weine zum größten Teile im freien Zustande vorhandene Bernsteinsäure nicht mit dem als Fällungsmittel verwendeten Baryumnitrat umsetzen kann und sich daher der Bestimmung entzieht. Ganz befriedigende Zahlen sollen dagegen nach der Arbeitsweise des Verf. erhalten werden, welche darauf beruht, daß die Bernsteinsäure als in Alkohol unlösliches Baryumsalz gefällt und nach Zerstörung der übrigen mitgerissenen Säuren des Weines durch 5-proz. Kaliumpermanganatlösung mit Äther extrahiert wird. Zur Ausführung der Bestimmung dampft man 150 ccm Wein auf 100 ccm ein, fügt nach dem Erkalten 4–5 g gepulvertes Baryumhydroxyd und, nachdem das letztere gelöst ist, 3 ccm Chlorbaryumlösung (1:9) hinzu. Die auf 150 ccm gebrachte Flüssigkeit wird filtriert; 100 ccm des Filtrates erhitzt man zur Verseifung event. vorhandener Ester 10 Min. lang am Rückflußkühler, leitet nach dem Erkalten Kohlensäure hindurch und dampft hierauf bis zur Sirupdicke ein. Der Eindampfrückstand wird mit 20 ccm Wasser aufgenommen, alsdann unter Umrühren mit 80 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. versetzt. Nach 1–2-stünd. Stehen filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Alkohol aus und bringt ihn in eine Porzellanschale. Der mit etwa 50 ccm Wasser angerührte Niederschlag wird jetzt mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) und unter Erwärmen so lange mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die heiße Lösung auch bei weiterem Erwärmen noch 3 bis 5 Min. lang rot gefärbt bleibt. Nachdem der Permanganatüberschuß mittels Eisenvitriols beseitigt ist, dampft man die Flüssigkeit samt Niederschlag auf etwa 50 ccm ein, extrahiert den Eindampfrückstand 14 bis 16 Std. im Schacherl'schen Extraktionsapparate⁶⁾ mit reinem Äther und titriert die wässrige Lösung des ätherischen Auszuges mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Zur genauen Bestimmung der Bernsteinsäure wird die Alkalisuccinatlösung mit 20–25 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat als Silbersalz gefällt, die Mischung auf 100 ccm gebracht, filtriert und der Überschuß an Silbernitrat in 50 ccm des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates nach Volhard titriert. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat entspricht 0,0059 g Bernsteinsäure. Nach diesem Verfahren wurden in 25 Weinen je 0,06–0,115 g Bernsteinsäure auf 100 ccm gefunden; gleichzeitig beobachtete man, daß beim Wein kein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Alkoholgehalte und der vorhandenen Bernsteinsäure besteht. Die quantitative Bestimmung der Äpfelsäure im Wein führt Verf. in der Weise aus, daß er die Äpfelsäure in Fumarsäure überführt. Zu diesem Zwecke wird der aus 50–100 ccm Wein mittels Baryumhydroxydes und Alkohols erhaltene Niederschlag mit je 10 ccm Soda- und Natriumhydroxydlösung (1:9) zur Trockne eingedampft und der Rückstand 3 Std. lang im Trockenkasten auf 120 bis 130° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, setzt hierauf Ätzkalk bis zur alkalischen Reaktion hinzu, bringt die Mischung auf 150 ccm und filtriert. 100 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates werden mit Äther extrahiert und die im ätherischen Auszuge enthaltene Fumar- und Bernsteinsäure durch Titration ermittelt. Zerstört man jetzt die Fumarsäure mit Permanganat und bestimmt die Bernsteinsäure, so läßt sich die Fumarsäure bezw. die Äpfelsäure aus der Differenz berechnen. Um bei der Milchsäurebestimmung im Weine die Bildung von Barytzuckerverbindungen zu vermeiden, empfiehlt Verf., das nach der Extraktion erhaltene Säuregemenge mit Baryumcarbonat statt mit dem bisher verwendeten Baryumhydroxyd zu versetzen. Im Gegensatz zu Partheil ist Verf. der Ansicht, daß die Milchsäure durchaus nicht in dem hohen Grade mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie Partheil annimmt. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1903. 6, 721.) *st*

Die Milchsäure, ein Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weines.

Von A. Partheil und W. Hübner.

Die Verf. berichten über die Anwesenheit der Milchsäure im Weine, über ihre Flüchtigkeit und die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Ferner über den Nachweis der Milchsäure in den flüchtigen Säuren des Weines, sowie über die Bestimmung der Milchsäure neben Essigsäure. (*Arch. Pharm.* 1903. 241, 421.) *s*

Natürlicher Zitronensaft.

Von S. Küttner und Chr. Ulrich.

Die Verf. erhielten seinerzeit eine Probe Zitronensaft zur Untersuchung und Beurteilung. Die Probe, welche als „natürlicher Zitronensaft aus Früchten gepreßt“ bezeichnet war, erwies sich, unter Zugrundelegung der Arbeit von Spaeth⁷⁾, als mindestens zum größten Teile aus einer

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 265.

⁷⁾ Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 4, 529. Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 222.

Zitronensäurelösung hergestellt (6,898 g Zitronensäure in 100 ccm Saft) und konnte demnach nicht als natürlicher, aus Früchten gepreßter Saft angesehen werden. Der Saft machte ferner die Annahme gerechtfertigt, daß der Zitronensäurelösung, welche zur Herstellung dieses Saftes diente, phosphorsaures Alkali zugesetzt worden war, um den Anschein zu erwecken, daß hier natürlicher, aus Früchten gepreßter Saft vorliege. Dieses Urteil wurde von der Fabrik, die diesen Saft dargestellt hatte, angegriffen, doch erhielten die Verf. später die Vorschrift zur Herstellung von 60 kg Zitronensaft vom Auftraggeber zugesandt, welche obige Beurteilung rechtfertigte. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 282.) δ

Über marokkanisches Olivenöl.

Von C. Ahrens und P. Hett.

Alle den Verf. zugesandten Proben von marokkanischem Olivenöl zeigten Jodzahlen, die zwischen 89,6 und 91,8 schwankten; sie konnten demnach auf Grund dieser gerade bei Olivenöl zurzeit als die beste und sicherste geltenden Prüfung nicht ohne weiteres als rein, mindestens nicht als normal bezeichnet werden. Es gelang den Verf. indessen trotz eingehendster Prüfung in keinem Falle, irgend eines der in Betracht kommenden Öle, wie Sesamöl, Erdnußöl usw., zu entdecken. Die Verf. haben daher aus zwei verschiedenen Sorten reifer Oliven, schwarzen und grünen, aus den Bezirken Sous und Marakesch in Marokko mit Hilfe einer kleinen Handhebpresse das Öl ausgepreßt. Die so erhaltenen filtrierten Öle von angenehmem Geschmack und Geruch, von denen das aus schwarzen Oliven gepreßte Öl rein gelbe, das aus grünen Oliven gepreßte grünlich gelbe Farbe besaß, zeigten ein sich in normalen Grenzen bewegendes spezifisches Gewicht und ebensolche Verseifungszahl. Die Jodzahl war bei den grünen Oliven schon recht beträchtlich hoch (87 und 87,45), bei den schwarzen derart erhöht (91,54; 91,70; 91,40), daß sie der des Dalmatiner Öles (91,5) gleichkommt. Erwähnenswert ist noch die für ganz frisch gepreßte Öle ziemlich hohe Säurezahl beider Öle (8,20 bzw. 11,56), die übrigens gerade bei marokkanischen Ölen öfter beobachtet wird. Man schreibt den hohen Säuregehalt der in Marokko üblichen Art der Oliven-Verarbeitung zu. (Ztschr. öffentl. Chem. 1903. 9, 284.) δ

Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens und der Bestimmung organischer Säuren im Weine. Von A. Partheil. (Arch. Pharm. 1903. 241, 412.)

Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit enzymatischer Präparate. Von A. Pollak.⁹⁾ (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 729.)

6. Agrikulturchemie.

Aluminium als anorganisches Hauptelement in einem Baume aus der Familie der Protaceen und Vorkommen von bernsteinsäurem Aluminium in Bäumen dieser Familie.

Von Henry G. Smith.

Verf. berichtet über die Entdeckung einer blühenden Pflanze, welche das Element Aluminium in großen Mengen zu ihrem Aufbau braucht und sich somit von allen anderen Phanerogamen unterscheidet. Diese Pflanze, *Orites excelsa*, R. Br., kommt häufig im nördlichen Neu-Süd-wales und Queensland vor. Sie ist ein hochgewachsener Baum und erreicht einen Durchmesser von 3 Fuß. Im Zentrum eines solchen Baumes fand Verf. eine große Ablagerung eines basischen bernsteinsäuren Aluminiums von der Formel $Al_2(C_4H_4O_4)_3Al_2O_3$. Die Asche des Holzes am weitesten entfernt von der Ablagerung enthielt 79,61 Proz. Aluminiumoxyd, eine beträchtlich größere Menge, als früher in irgend einer Kryptogame gefunden worden ist. Drei andere Proben von Bäumen dieser Familie aus dem nördlichen Neu-Süd-wales wurden untersucht, und in der Asche aller dieser wurden große Mengen von Aluminiumoxyd gefunden (36—43 Proz.). Eine große Menge des Aluminiumoxydes in der Asche war als ein in Wasser lösliches Kaliumaluminat vorhanden. In der Asche einer Probe von Mullimbimby wurde Kobalt gefunden neben 3 Proz. Mangan, so daß wahrscheinlich kobalthaltiges Mangan in jener Gegend vorkommt. Freie normale Buttersäure fand sich in dem bernsteinsäuren Niederschlag vor. Es ist klar, daß die Bernsteinsäure aus der Buttersäure durch natürliche Oxydation hervorgeht und dann wahrscheinlich das basische Salz mit dem Aluminium in Lösung bildet. (Chem. News 1903. 88, 135.) γ

Der Einfluß des Betaïns und der Amine auf das Rübenwachstum.

Von K. Andrlik und Vl. Staněk.

Man hat in letzter Zeit die Abfalllauge von der Melasseentzuckerung als Dünger empfohlen. Strohmeyer und A. Stift⁹⁾ haben Versuche im großen angestellt und gefunden, daß das Resultat dasselbe wie beim Düngen mit stickstoff- und kalihaltigem Dünger war. Die Verf. stellten nun Versuche an, um zu erfahren, wie sich die einzelnen Bestandteile der Abfalllauge und besonders das Betaïn und die daraus durch Zersetzung sich bildenden Amine bei dem Wachstum der Rübe verhalten. Die Versuche wurden in Vegetationstöpfen von 12 kg Erde Inhalt ausgeführt. Die Versuchsrüben hatten schon Wurzeln von 3 cm Durch-

messer, und man ließ die Rüben drei Monate wachsen. Nachher wurden die Erde und die einzelnen Teile der Rübe analysiert. Der Boden enthielt kein Betaïn mehr, sehr wenig Amine, vielmehr nur Ammoniumsalze. Die Verf. teilen eine Reihe von Beleganalysen mit und kommen zu folgenden Schlüssen: Die Rübe nimmt am meisten Stickstoff auf beim Düngen mit mäßigen Gaben von Aminen, größere Mengen von Aminen führen dagegen eine Verminderung im Stickstoffgehalte und auch im Gewichte der Wurzel herbei. Unter den angegebenen Umständen hat das Betaïn in einem an Stickstoff reichen Boden auf das Wachstum der Wurzel günstig eingewirkt. Der Reinheitsquotient des Saftes war 70,7 gegen 81,9 bei der Rübe, die nicht gedüngt war. Der Zuckergehalt war auch um 3 Proz. geringer. Der Stickstoffgehalt der Wurzel war nur wenig höher. Eine kleine Menge von Aminen (Di- und Trimethylamin) führt größeres Wachstum der Wurzel herbei, dagegen war die Reinheit des Saftes nur 70,9⁰ und der Zuckergehalt noch geringer als bei dem Versuche mit Betaïn. Eine größere Zugabe von Aminen hatte einen ungünstigen Einfluß auf das Wachstum der Wurzel, der Reinheitsquotient war 64,5 und der Zuckergehalt 8,4 Proz. Die aus beiden Versuchen mit dem mit Aminen gedüngten Boden resultierenden Rüben waren sehr reich an Stickstoff (0,56—0,52 Proz.), besonders in Form von Aminen und Aminosäuren. Aus einem vergleichenden Düngungsversuche mit Ammoniumsulfat geht hervor, daß das Ammoniumsulfat auf die Reinheit und den Zuckergehalt günstiger wirkt als Betaïn und Amine. Die Versuche stimmen mit der Beobachtung von Wilfarth¹⁰⁾ überein, daß ein Überschuß an Stickstoff in der Rübe im direkten Verhältnisse zu einer Verminderung des Zuckergehaltes steht. (Listy cukrovarnické 1903. 21, 529.) jc

Über das Vorkommen von Mannan im Holze einiger Arten von Bäumen, in verschiedenen Wurzeln und Früchten.

Von F. H. Storer.

Verf. prüfte das Holz und die Nadeln von Fichten auf ihren Gehalt an Mannan zu verschiedenen Zeiten des Jahres und fand bestätigt, daß die Bäume im Spätsommer viel mehr Mannan enthalten als im zeitigen Winter. Diese Ablagerung der Reservenernährung läßt die Erklärung einer Anzahl von Punkten in bezug auf die Physiologie der koniferenartigen immergrünen Pflanzen zu. Möglicherweise wird dieser Vorrat an Reservenernährung direkt für die Bildung neuer Blätter selbst im Herbste verwendet, um die zu dieser Jahreszeit fallenden zu ersetzen, oder das Mannan kann für die Ernährung und das Wachstum während des Winters für diejenigen Blätter dienen, welche mit der Ankunft des Frühlings die alten Blätter verdrängen. Auch im Holze anderer Baumarten wurde Mannan entdeckt, beispielsweise im Holze der Rosskastanie, des Apfelbaumes, der Linde usw. Es wurde auch in den Wurzeln des Rotklee gefunden, in seinen Blättern und in den Blättern des Apfelbaumes, des Flieders, des Maulbeerbaumes usw., ebenso in einigen Früchten (Apfel, Bananen, Oliven, Kastanien, Mandeln usw.). Im besonderen wurde der Ahornzucker auf Mannose geprüft, es wurde aber keine darin aufgefunden. (Bull. of the Bussey Institution, Harvard University 1903. 3, T. III, 47.) γ

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Prüfung der Schwefelsäure auf Salpetersäure.

Von P. Schneider.

Verf. spricht für den Ersatz der Ferrosulfatprobe des D. A.-B. IV durch die Diphenylaminprobe. Erstere sei, wie er durch ein konkretes Beispiel zeigt, nicht scharf genug. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 636.) s

Reaktionen des Hermophenyls (Natriumquecksilberdisulfophenolates), $C_6H_3.O.Hg(SO_3Na)_2$.

Von Ét. Barral.

Das Hermophenyl ist ein amorphes, weißes Pulver, löslich in Wasser, (22 T. in 100 T.), unlöslich in Alkohol, von salzartigem Geschmack, ohne Quecksilbermetallgeschmack; es enthält 40 Proz. maskiertes Quecksilber. Hermophenyl wird durch siedende Salzsäure zersetzt, in der Wärme auch durch Ammoniumsulfid, das einen schwarzen Niederschlag gibt. Seine Lösungen können bei 120° sterilisiert werden. Bisher war nur die Violettfärbung mit Eisenchlorid bekannt. Verf. hat folgende Reaktionen erhalten: 1. Konzentrierte Schwefelsäure wird in der Kälte nicht gefärbt; beim Erhitzen entsteht eine in orangegelb umschlagende Gelbfärbung. 2. Das Reagens von Berg färbt sich in der Kälte amethystrot; beim Erhitzen wird die Farbe rötlich orange, und es bildet sich ein brauner Niederschlag. 3. Froehdes Reagens färbt sich beim Erhitzen mit etwas Hermophenyl gelb, das in orangegelb, braungelb, braun, schließlich in amethystrot umschlägt. 4. Natriumpersulfat gibt in der Kälte eine schwache Rosafärbung; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit gelb. In der kalten Flüssigkeit ruft der Zusatz von Ätznatron einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd hervor. 5. Das Reagens von Mandelin, dem man Hermophenylpulver in Spuren hinzusetzt, gibt durch Auflösung des Pulvers dunkelindigoblau Streifen; die Flüssigkeit wird sehr dunkel grünlich blau. Beim Erhitzen nimmt

⁹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 578.

⁹⁾ Österr. Ztschr. Zuckerind. 1902. 31, 885.

¹⁰⁾ D. Zuckerind. 1901. 26, 641.

die Intensität der Färbung ab; sie schlägt in grünlich blau um, danach, in der Nähe der Siedetemperatur der Flüssigkeit, in smaragdgrün. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und charakteristisch. 6. Formolhaltige Schwefelsäure erzeugt in der Wärme eine sehr intensive braunrote Färbung. (*Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 207.*) γ

Neue Farbreaktionen des Abrastols (Asaprols).

Von Ét. Barral.

Die bereits bekannten Farbreaktionen sind folgende: 1. Eisenchlorid färbt wässrige Abrastollösungen blau. 2. Mercurinitrat gibt eine rote Färbung. 3. Uranacetat färbt sie hochrot. 4. Chromsäure erzeugt einen braunen Niederschlag. 5. Salpetersäure färbt sie gelb. 6. Mineralsäuren spalten β -Naphthol ab, welches ausfällt und sich in Natronlauge in der Wärme blau färbt. Verf. hat folgende neue Reaktionen erhalten: 1. Ymonniers Reagens gibt einen bräunlichen Niederschlag neben einer orangefarbenen Flüssigkeit. 2. Das Reagens von Berg erzeugt in der Kälte eine Blaufärbung, welche allmählich beim Kochen gelb wird. 3. Froehdes Reagens färbt sich in der Kälte schwärzlich braungelb. 4. Wenn man einige Tropfen Formol und Schwefelsäure zu etwas Abrastol hinzugibt, so entwickelt sich eine prachtvolle grüne Fluoreszenz, die durch eine große Menge Wasser verschwindet. 5. Natriumpersulfat erzeugt in der Wärme eine grünlich gelbe Färbung, die in grünlich braun umschlägt, sodann in orangebraun. 6. Das Sulfomolybdänsäurereagens gibt in der Wärme eine grünlich gelbe Färbung, welche in schmutzig blau umschlägt, nach Verlauf einiger Zeit in dunkelblau. (*Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 206.*) γ

Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinde.

Von G. Fromme.

Verf. ist zu folgendem Verfahren gelangt, welches ausgezeichnete Resultate liefert: 2,5 g Chinarindenpulver, 2 ccm 25-proz. Salzsäure und 20 ccm Wasser werden in einer 200 g-Flasche 10 Min. im Dampfbade erhitzt, nach dem Erkalten mit 50 g Äther und 25 g Chloroform einmal kräftig durchgeschüttelt, mit 5 ccm 15-proz. Natronlauge übersättigt und das Gemisch 10 Min. lang anhaltend kräftig geschüttelt. Dann werden 3 g Tragantpulver zugefügt und nochmals kräftig durchgeschüttelt. Von dem klaren Äther-Chloroformgemisch werden jetzt rasch 60 g (= 2 g Rindenpulver) abfiltriert, auf das halbe Volumen eingeeengt und nach Zusatz von 20 g Äther mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und mit zweimal 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Durch nochmaliges Ausschütteln mit 5 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure überzeugt man sich in einem Tropfen dieser Ausschüttelung mit Mayers Reagens, ob noch Alkaloid vorhanden ist. Wenn nicht, werden die 5 ccm Säure weggegossen, wenn ja, der übrigen Ausschüttelung hinzugefügt nebst 2 Nachausschüttelungen mit je 5 ccm Wasser. Alsdann wird der Überschuß an Säure mit $\frac{n}{10}$ -Lauge wegtitriert; die an Alkaloid gebundenen ccm Salzsäure mit $(0,0309 \times 50 =) 1,545$ multipliziert geben den Prozentgehalt an Alkaloiden. (*Caesar & Loretz' Berichte 1903, S. 15.*) s

Titration von Hydrargyrum praecipitatum album. Von E. Rupp. (*Arch. Pharm. 1903. 241, 447.*)

Physiologisch dosierte Digitalispräparate. Von A. Wolff. (*Pharm. Zentralh. 1903. 44, 585.*)

Die Prüfung des Terpentins aus dem Departement des Landes. Von M. Vèzes. (*Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 896.*)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Untersuchungen über die Milchfermentation.

Von Henry Tissier und Pascal Gasching.

Unter Fermentation verstehen die Verf. den vollständigen Abbau aller wesentlichen Bestandteile, des Zuckers, Fettes und Caseins. Alle hierzu erforderlichen Fermente sind in der Milch, wie sie die Molkerei verläßt, bereits vorhanden. Die Bakterien werden in 2 Gruppen geteilt: 1. Gemischte Fermente, und zwar gemischt proteolytische (ziemlich spärliche Staphylokokken) und gemischt peptolytische (*Enterococcus*, *B. coli*, *B. acidi paralactici*, *B. lactopropylbutyricus*). 2. Einfache Fermente, und zwar einfach proteolytische (*mesentericus*, *subtilis*, *putrificus*, *Proteus vulgaris*) und einfach peptolytische (*Proteus Zenkeri*, *Bac. faecalis alkaligenes*). Ferner finden sich die folgenden Pilze: *Oidium lactis*, *Rhizopus nigricans*, in einer Probe auch eine Lactosehefe. In steriler Milch erzeugen die gemischten Fermente Milchsäuregärung, welche durch mehrere Arten, am wesentlichsten aber durch *Bac. acidi paralactici* hervorgerufen wird, und lediglich durch *Bac. lactopropylbutyricus* bedingte Buttersäuregärung; diese erfolgt erst auf Kosten eines glykoseähnlichen Spaltungsproduktes des Lactose, ist daher von den Milchsäurebakterien indirekt abhängig. Die einfachen Fermente peptonisieren und zerstören das Casein, verlieren aber in Symbiose mit den gemischten schnell ihre Wirkung und bedürfen zu deren Vollendung der oben genannten höheren Pilze. Erst nach deren Eingreifen wird der völlige Abbau des Caseins möglich. Die Fäulnisbakterien der Milch bewirken Verdauungsstörungen bei Menschen und Tieren nur dann, wenn eine Disposition hierzu vorhanden ist. (*Ann. de l'Institut. Pasteur 1903. 17, 540.*) sp

Beiträge zur Kenntnis des Thymusnucleohistons.

Von W. Huiscamp.

Verf. fand, daß das mit Chlorcalcium gefällte Nucleohiston streng genommen keine einheitliche Substanz darstellt, sondern daß hier ein Gemisch von mindestens zwei, einander zwar ähnlichen, jedoch in der Zusammensetzung und namentlich im Phosphorgehalte verschiedenen Nucleohiston vorliegt. Der Phosphorgehalt des einen Präparates betrug 3,78 Proz., der des zweiten 3,04 Proz.; Verf. bezeichnet das erstere als α -Nucleohiston, das letztere als β -Nucleohiston. Sowohl aus α - wie β -Nucleohiston läßt sich mittels verdünnter Salzsäure in reichlicher Menge Histon bereiten. Durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure wurde aus α -Nucleohiston ein Nuclein erhalten, dessen Phosphorgehalt 7,56 Proz. betrug; das α -Nucleohiston wurde dazu mit 1-proz. Salzsäure gemischt, nach 18-stünd. Stehen wurde das Nuclein abzentrifugiert und mit 0,8-proz. Salzsäure ausgewaschen. Das β -Nucleohiston lieferte nach derselben Behandlung ein Nuclein, dessen Phosphorgehalt 7,33 Proz. betrug. Beide Nucleine gaben schwache, aber deutliche Biuretreaktion und Xanthoproteinreaktion. Der Phosphorgehalt der beiden Nucleine ist annähernd derselbe; ob jedoch beide Körper identisch sind, muß dahingestellt bleiben. Zum Schluß bespricht Verf. die Arbeit von Bang über die Eiweißkörper der Thymusdrüse und wendet sich gegen die Auffassung Bangs, das Nucleohiston sei eine Verbindung von Nucleinsäure mit Histon, so daß er von nucleinsaurem Histon spricht. Die Bindung des Histons am Nuclein muß nach Ansicht des Verf. wahrscheinlich als eine salzartige aufgefaßt werden und zwar so, daß die Säurekomponente durch das Nuclein, der basische Bestandteil durch das Histon vertreten ist. Wenn dies der Fall ist, läßt sich erwarten, daß nach Abspaltung des Histons das Nuclein stärker saure Eigenschaften erhalten haben wird und z. B. mehr Calcium zu binden vermag als das Nucleohiston. Hierüber hat Verf. Untersuchungen angestellt. (*Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 55.*) ω

Über die Bildung von spezifischen Antikörpern nach kutaner Infektion.

Von F. Kasten.

Durch Verreiben der Kulturen von Typhus- und Cholerakeimen, sowie von Staphylokokken auf der Haut von Kaninchen gelang es, dem Serum dieser Tiere beträchtliche spezifische Agglutinations- und bakteriolytische Werte zu verleihen. Aus dem Unterhautzellgewebe, den regionären Drüsen, dem Blut- und Darminhalte der Versuchstiere konnten in keinem Falle die Infektionserreger isoliert werden. Diese werden also offenbar in den oberen Schichten der Haut vernichtet, und es sind ihre Leibes-substanzen, welche resorbiert werden und dann die Bildung von Antikörpern anregen. Danach war ein ähnliches Ergebnis auch mit abgetöteten Kulturen zu erwarten. Dies bestätigte sich in der Tat, und das so erzielte Serum war an Agglutinationsvermögen sogar zum Teile höherwertig als das durch lebende Kulturen erzeugte, an bakterizidem Titer aber geringer. (*D. med. Wochenschr. 1903. 29, 637.*) sp

Die chemische Konstitution des Morphins in ihrer Beziehung zur Wirkung. II. Abhandlung.

Von Ernst Vahlen.

Das Epiosin oder *N*-Methyldiphenylenimidazol übt auf die Atmung eine der des Morphins ganz ähnliche Wirkung aus, ferner aber eine beim Morphin nicht bekannte Steigerung des Blutdruckes. Daß die narkotische Wirkung ganz der des Morphins entspricht, wird gegenüber Pschorr und Bergell aufrecht erhalten. Als ausschlaggebend betrachtet Verf. lediglich Versuche am Hunde. Die gegnerische Anschauung, daß die morphinähnliche Wirkung auf Blutveränderung beruhe, wird dadurch widerlegt, daß Epiosin im lebenden Organismus keine Methämoglobinbildung bewirkt. (*Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 50, 123.*) sp

Bismutose und Entero-Colitis.

Von Biedert.

Verf. berichtet über prompte Erfolge der Bismutose. Ein besonderer Vorzug gegenüber anderen Wismutpräparaten besteht darin, daß Bismutose feinere, abgerundete, mehr verteilte Körnchen an Stelle der kantigen, spitzen, größeren Krystalle im Darmlumen zurückläßt. Übermäßige Wirkung läßt sich leicht durch Kamilleneinläufe nach Fleiner beseitigen. (*Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 131.*) sp

Erfahrungen mit Creosotal bei der Behandlung der Erkrankungen der Atmungsorgane.

Von Alfred Badt.

Bei Fällen von Bronchitis und leichter Bronchopneumonie kann Creosotal häufig mit gutem Erfolge verwendet werden, in schweren Fällen und bei croupöser Pneumonie wird von der Anwendung abgeraten. Schädliche Nebenwirkungen sind nicht zu befürchten, doch wird die Anwendung bei kleinen Kindern vielfach durch Erbrechen und Durchfälle, die sich infolge dieser Medikation einstellen, verhindert. Der Harn wird stets grün verfärbt, Eiweiß tritt darin nicht auf. (*Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 426.*) sp

Trigemin, ein Analgeticum und Sedativum.

Von Overlach.

Das Mittel ist eine Verbindung von Butylchloralhydrat mit Pyramidon, lange weiße Nadeln vom Schmelzpt. 85°, in Wasser gut löslich, von eigenartigem, zart aromatischem Duft und mildem Geschmack, hergestellt von den Farbwerken in Höchst. Es wirkt nicht schlafferregend, zeigt aber ausgesprochen spezifisch analgetische und sedative Wirkung bei schmerzhaften Affektionen der direkten Gehirnnerven. Diese schon beim Butylchloral hervortretende Wirkung ist beim Trigemin erheblich gesteigert, der scharfe Geschmack und die irritierende Wirkung jener Komponente fehlen ganz. Die Herzwirkungen beider Komponenten, einander entgegengesetzt, sind in der Verbindung so kompensiert, daß bei den therapeutisch in Betracht kommenden Dosen eine solche nicht zu erkennen ist. Das Trigemin ist danach vorzüglich geeignet bei verschiedenen Arten von Kopfschmerz, Occipitalneuralgie und bei den schmerzhaften Affektionen des Trigeminus allgemeiner wie spezieller Natur, z. B. auch bei schwerem Zahnschmerz. Als Dosis dürfte sich für Erwachsene 0,5 bis 1,2 g empfehlen. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 801.) *sp*

Angebliche Ersatzmittel für Chinin bei der Malariabehandlung.

Von Mühlens.

Um die Wirksamkeit bei Malaria zu prüfen, genügt es nicht, auf den etwaigen Abfall des Fiebers zu achten, es müssen vielmehr auch Blutuntersuchungen vorgenommen werden, und erst die dabei hervortretende Einwirkung auf die Parasiten kann entscheiden. Nach dem Ausfall dieser Untersuchungen sind Salochinin, Neochinin, Aristochin keine geeigneten Ersatzmittel des Chinins, die Versuche mit Euchinin sind noch nicht abgeschlossen. Einreibungen mit Credéscher Salbe, sowie mit grauer Salbe gaben keine bemerkenswerten Ergebnisse, ebensowenig Darreichung frischer Kolanüsse. Die als „Schutzmittel gegen Tropenfieber“ angepriesene Kalobion-Limonadenessenz und ein Simabaextrakt ließen nicht die geringste Wirkung erkennen. Auch das von Gautier empfohlene Monomethylidnatriumarsenat ergab keinen bemerkenswerten Erfolg. Methylenblau gab zum Teil gute Resultate; bei zu Schwarzwasserfieber neigenden Patienten muß man aber damit ebenso vorsichtig sein wie mit Chinin. Methylenazur (Giemsa) wirkte viel schlechter. Schließlich wird ein Serum der südafrikanischen Pferdesterkrankheit erwähnt, deren Parasiten nach dem Hersteller Kuhn denen der Malaria ähnlich sein sollen. Die Behandlung mit diesem Serum übte auf Malaria keinen Einfluß aus. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 626.) *sp*

Yohimbin „Riedel“ als Tonikum und Aphrodisiakum. Von A. Kronfeld. (Allgem. med. Zentralztg. 1903. 72, 703.)

Zur antitoxischen Tetanustherapie. Von E. v. Behring. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 617.)

Über die Todesursache bei der Sparteinvergiftung. Von K. Muto und T. Ishizaka. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 50, 1.)

Pharmakologische Untersuchungen an Sipunculus nudus. Von R. Magnus. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 50, 86.)

Weitere Beobachtungen über die hämolytische Fähigkeit des Peptonblutes. Von W. Pfeiffer. (Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1903. 50, 158.)

Über Haferkuren bei schwerem Diabetes mellitus. Von Carl von Noorden. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 817.)

Ursprung und Beschaffenheit der Alexine. Von R. Turro. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 821.)

Über den Stoffwechsel beim Fötus der Kaltblüter. Von C. Bohr. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1903. 4, 423.)

12. Technologie.**Zerstörung von Beton durch Grundwasser.**

Von Klaudy.

In einem 10 km langen Betonkanal, der sich sonst gut bewährte, wurde eine Strecke von 500 m Länge in kurzer Zeit in eine breite Masse verwandelt; die Begleiterscheinungen glichen denen, welche bei der Einwirkung von gipshaltigem Wasser auf Zementbauwerke beobachtet werden. Aber die Schnelligkeit des Angriffs konnte durch Gips nicht allein erklärt werden, wohl aber durch Sickerwasser von an schwefelsaurem Wasser reichen Kesselrückständen. So konnten sich Sulfoaluminat bilden, wie durch Analyse des entstandenen Breies festgestellt werden konnte; war die Zersetzung noch weiter gegangen, so waren Tonerde und kohlen-saurer Kalk entstanden. Die Frage, ob den Alkali- oder den Erdalkali-sulfaten die Hauptwirkung zuzuschreiben sei, beantwortet Verf. dahin, daß die Alkalisulfate den Zement schneller vernichten als Calcium- oder Magnesiumsulfat, daß die stark zersetzende Wirkung aber bedingt wird durch eine bestimmte Konzentration der Salzlösung. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 1412.) *τ*

Die Einwirkung von Streusalz auf Zement.

Während eine chemische Wirkung von Salz, das man zum Auftauen von Schnee und Eis namentlich auf Pferdebahngeleise bringt, auf erhärteten Zement ausgeschlossen erscheint, ist eine physikalische infolge der starken und schnellen Abkühlung auf -12° dennoch möglich.

Die starke Abkühlung teilt sich den oberen Zementschichten sehr schnell mit, während sie tiefer erst langsam eindringt, und hierdurch kann ein Abspalten oder Reißen der obersten Schichten sehr leicht herbeigeführt werden, besonders wenn der Zement noch nicht genügend erhärtet oder der Zusammenhang zwischen den oberen und unteren Schichten nicht genügend fest ist. Ähnliche Zerstörungen können aber auch durch die Sonnenhitze herbeigeführt werden. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 1450.) *τ*

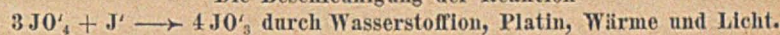
Durzit.

Von Seger & Cramer.

Unter dem Namen Agglomerate, Durzin oder Durzit wird neuerdings ein Material in den Handel gebracht, das als Zuschlagsmaterial bei der Herstellung feuerfester Steine Vorteile bieten soll und demnach für 10 t in erster Qualität zu 500 Fr., in zweiter Qualität zu 250 Fr. angeboten wird. Durch eingehende Versuche wurde festgestellt, daß der Durzit die Eigenschaften eines recht plastischen Tones besitzt und bereits bei Segerkegel 5 zu einer bräunlichen Masse schmilzt; ein Zusatz von Durzit zu feuerfesten Materialien wirkt daher beim Brennen verkittend, erniedrigt aber den Schmelzpunkt derselben in dem Maße, daß reiner, bei Segerkegel 35 schmelzender Kaolin mit 15 Proz. Durzit versetzt bei Segerkegel 34, mit 35 Proz. Durzit versetzt bei Segerkegel 32 und mit 50 Proz. Durzit versetzt bei Segerkegel 29—30 schmilzt. Quarz, dessen Schmelzpunkt ebenfalls Segerkegel 35 entspricht, wird durch Durzitzusatz gleichfalls leichter schmelzbar, und zwar entsprechen bei vorstehenden Zusatzmengen von Durzit die Gemische den Schmelzpunkten von Segerkegel 33—34 bzw. 27 bzw. 22. Der Durzit ist demnach in seiner Verwertbarkeit für feuerfeste Fabrikate einem gewöhnlichen Ziegellehne gleich zu setzen, hat aber diesem gegenüber den Nachteil, daß er erhebliche Mengen löslicher Salze enthält, welche die Fabrikate fleckig und unansehnlich machen; für die Herstellung von Mauerziegeln ist er infolge des Gehaltes an löslichen Salzen nur als minderwertiges Material anzusprechen. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 1396.) *τ*

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Zur Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff. II.**

Die Beschleunigung der Reaktion



Von E. Müller.

In einer früheren Arbeit¹¹⁾ hat Verf. gezeigt, daß in $\frac{1}{4}$ -alkalischer Lösung Jodid und Perjodat in meßbarer Zeit nicht nach der Formel $3JO_4 + J' \rightarrow 4JO_3$ in Reaktion treten, obwohl die Potentialmessungen dabei einen beträchtlichen Verlust an Energie ergeben. Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Gründe für das Ausbleiben dieser Reaktion und die Bedingungen aufzusuchen, die vermutlich ganz allgemein erfüllt sein müssen, damit eine niedere und eine hohe Oxydationsstufe eines Stoffes, welche durch mehr als eine Zwischenstufe getrennt sind, zu einer bestimmten mittleren reagieren können. Er findet, daß dies nur dann möglich ist, wenn bei der Reaktion zu sämtlichen zwischenliegenden Stufen freie Energie verloren wird. Es kann nun aber die obige Reaktion durch katalytisch wirkende Einflüsse von Wasserstoffion, Platin, Wärme und Licht in Gang gesetzt werden, und die Untersuchung dieser Einflüsse ergab, daß sie wahrscheinlich auf die gleiche Ursache, nämlich auf die Auslösung eines metastabilen Zustandes der Lösung und die dadurch bewirkte Überwindung einer kompensierenden Energie zurückzuführen ist. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 707.) *d*

Über die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen.

Von Richard Amberg.

Verf. hat festzustellen versucht, unter welchen Bedingungen die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen am besten auszuführen ist. Er faßt die bei seinen Versuchen gemachten Erfahrungen folgendermaßen zusammen: 1. Die elektroanalytische Fällung von Zink aus alkalischen Lösungen ist ohne jeden Zusatz anderer Elektrolyte möglich. 2. Die Fällung bedarf keiner ständigen Aufsicht, wenn man auf 0,5 g Zink 40 g Ätzkali bei einem Gesamtvolumen von 150 ccm anwendet, die Lösung 60—70° warm mit 3,0—3,1 V. beschickt und die Stromdichte nach der Abkühlung auf etwa 0,5 A. einstellt. 3. Nickel eignet sich bei dieser Art der Fällung vorzüglich zum Material der Kathode. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2489.) *β*

Über das absolute Potential der Kalomelektrode.

Von W. Palmaer.

Nach einer bereits früher von ihm angegebenen Methode hat Verf. mit Hilfe einer Tropfelektrode das absolute Potential der Kalomelektrode bestimmt. Versuche in Cyankaliumlösungen und in Schwefelwasserstofflösungen gaben gut übereinstimmende Resultate, als deren Mittel Verf. erhält das Potential: Hg | gesättigte Lösung von Hg₂Cl₂ in $\frac{10}{10}$ -KCl = -0,572 V. ± 0,005 V. bei Zimmertemperatur, wobei das Minuszeichen angibt, daß die Lösung negativ, das Metall positiv ist. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 754.) *d*

¹¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 220.

Ersatz des Platins in den Glühlampen.

Von A. Bainville.

Bei den immer steigenden Platinpreisen kosten die für die Glühlampen-Zuleitungsdrähte nötigen 0,15–0,20 g Platin allein 36–48 Pf. Es ist also zu einer Lebensfrage für die Glühlampenindustrie geworden, die Platindrähte durch solche aus einem anderen Stoffe zu ersetzen. Hierzu bieten sich zwei Wege. Man muß entweder einen solchen Stoff suchen, dessen Ausdehnungskoeffizient für Wärme mit dem des Glases ebenso nahe übereinstimmt wie der des Platins, oder man muß einen Kitt ausfindig machen, der einen beliebigen Draht, auch während des Brennens der Lampe, luftdicht mit deren Glase verbindet. Einen Stoff von der erstgenannten Eigenschaft glaubte man im Nickelstahl gefunden zu haben, dem man eine solche Zusammensetzung geben kann, daß sein Ausdehnungskoeffizient dem des Glases merklich gleich wird. Es ist aber nicht leicht, das richtige Verhältnis des Nickelzusatzes zu bestimmen, auch oxydiert sich ein solcher Draht in der Lötrohrflamme, und seine Oberfläche verbindet sich deshalb nicht mit dem Glase. Die Französische allgemeine Glühlampengesellschaft hat deshalb den zweiten Weg eingeschlagen, und es ist ihr gelungen, einen Kitt herzustellen, dessen Zusammensetzung jedoch geheim gehalten wird, der jeden Draht in die Lampe einzukitten gestatten soll. Er hat die Konsistenz von weichem Wachs, trocknet nicht an der Luft und schmilzt nicht in der Wärme. Er wird in einen Behälter am Lampenende gebracht, durch welchen die Zuleitungsdrähte gehen. (*L'Électricien* 1903. 26, 114.) *d*

Flammenbogenlampe.

Nach Janet beträgt das spezifische Leuchtvermögen einer gewöhnlichen Bogenlichtlampenkohle 16,8 Lumen, das einer Bremerlampenkohle 37,6 Lumen für 1 W., während dieser Wert für die neuerdings Blondel patentierte Dreizonenkohle bei 3 A. auf 45 und bei 2 A. auf 77 Lumen steigt. Die Dreizonenkohle besteht aus drei Schichten, einem Kern, der wie bei den Dochtkohlen einen Zusatz von Tartraten oder Carbonaten erhalten hat, einer mittleren Schicht aus einer Paste von gleichen Teilen Calciumphosphat und Calciumfluorid und einer äußeren Hülle aus reiner Kohle. Je nach der Zusammensetzung der Schichten zeigt das von ihr ausgestrahlte Licht verschiedene Farben, bevorzugt werden die, welche gelb geben. Nach den Mitteilungen der französischen Auergesellschaft, welche die Patente Blondels besitzt, beträgt der Energieverbrauch des Bogens 45 V., derjenige für eine Kerze mittlerer hemisphärischer Helligkeit 0,14–0,08 V., bei 3,1–9 A. Stromstärke. (*Österr. Ztschr. Elektrotechn.* 1903. 21, 510.) *d*

Die industrielle Elektrolyse des Wassers und die Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff für Lötzwecke. Von U. Schoop. (*Elektrochem. Ztschr.* 1903. 10, 131.)

Über einen neuen elektrischen Akkumulator. Von D. Tommasi. (*Bull. Soc. Chim.* 1903. 3. Sér. 29, 903.)

16. Photochemie. Photographie.**Photometrische Untersuchung der chemischen Helligkeit von brennendem Magnesium, Aluminium und Phosphor.**

Von J. M. Eder.

Bunsen und Roscoe haben angegeben, daß die Verbrennung von Magnesium ein einfaches und sicheres Mittel zu photometrischen Maßbestimmungen darbiete; Verf. zeigt jedoch im Verlaufe seiner Abhandlung, daß das Magnesiumlicht für photometrische Versuche nicht ohne weiteres verwendbar ist. Die optische Helligkeit an der Luft brennenden Magnesiumbandes, von welchem 7,4 mg in 1 Sekunde in einer Lampe mit Uhrwerk verbrennen, beträgt nach den Versuchen des Verf. 135 H.-K.; die chemische Helligkeit frei einstrahlenden Magnesiumlichtes auf Bromsilbergelatine für 1 mg Magnesium = 435 Hefner-Meter-Sekunden, auf Chlorsilbergelatine für 1 mg Magnesium = 872 H.-M.-S. Die relative Aktinität des Magnesiumlichtes, d. h. das Verhältnis ihrer photographischen Helligkeit dividiert durch das Verhältnis ihrer optischen Helligkeit (Magnesium frei brennend) ergab sich für Bromsilbergelatine = 23,8, für Chlorsilbergelatine = 47,8. In bezug auf die chemische Leuchtkraft des an der Luft brennenden Magnesiumlichtes nach dem Durchgange durch farbloses Glas fand Verf., daß kleine Stückchen Magnesiumband relativ weniger Licht liefern als größere Stücke; bei Bändern von etwa 20 cm Länge beobachtete er in mehreren Fällen die chemische Helligkeit $J =$ über 400 H.-M.-S. für 1 mg Magnesium. Bei Versuchen mit orthochromatischen Platten ergab sich, daß 1 mg Magnesium auf Erythrosinplatten (Bromsilbergelatine + Erythrosin) durchschnittlich die Wirkung gleich 192 H.-M.-S. ausübt. Als Normallichtquelle für photometrisch- oder sensitometrisch-photographische Zwecke ist das brennende Magnesium seines durch hell aufleuchtende einzelne Banden zerrissenen Spektrums wegen schwer mit dem Verhalten gegen Tageslicht in Übereinstimmung zu bringen, sobald man nicht nur gewöhnliche (blauvioletteempfindliche), sondern auch orthochromatische (für Gelbgrün sensibilisierte) Platten oder dergl. verwendet; Amyl- oder Benzinlicht,

welches ein kontinuierliches Spektrum besitzt, ist in dieser Hinsicht geeigneter. Aus diesem Grunde scheint das von H. W. Vogel seinerzeit vorgeschlagene System der absoluten Sensitometrie photographischer Platten mittels eines Röhrenphotometers „unter Anwendung einer mit Magnesiumlicht erhellen weißen Papierfläche als Normallichtquelle“ nicht empfehlenswert. Bei Verbrennung des Magnesiums in Sauerstoff wird die Wirkung des Lichtes auf Bromsilber gegenüber derjenigen an der Luft verbrennenden Magnesiums ungefähr verdreifacht. Bemerkenswert und allen früheren Beobachtungen widersprechend ist das Ergebnis eines Vergleiches des Magnesium-„Pustlichtes“ mit dem Magnesium-„Blitzlichte“. Verf. fand nämlich, daß durch eine Gasflamme geblasenes Magnesiumpulver (Pustlicht) bei relativ weniger Rauch mehr Lichteffekt gibt als in Gemischen mit sauerstoffreichen Substanzen (Chloraten usw.) brennendes Magnesium (Blitzlicht). Aluminium, in Blattform an der Luft verbrannt, ergab für 1 mg den Effekt (für Bromsilber) von nur 14 H.-M.-K., während 1 mg Aluminium, in Sauerstoff verbrannt, die chemische Helligkeit von 715–824 H.-M.-S. für gewöhnliche Bromsilbergelatine und von nur 368 H.-M.-S. für Erythrosin- (für Gelbgrün sensibilisierte) Bromsilbergelatine lieferte. Phosphorlicht hat im Vergleich mit dem Magnesium- und Aluminiumlicht als Lichtquelle für chemisch wirksame Strahlen keine Bedeutung. (*Phot. Korr.* 1903. 40, 487, 553.) *f*

Die Wirkung von Ammoniumpersulfat auf das photographische Bild.

Von J. I. Pigg.

Von den in der photographischen Praxis am meisten benutzten Abschwächern wird derjenige mit Ferricyankalium + Natriumthiosulfat gewöhnlich dann benutzt, wenn die Gegensätze eines monotonen, verschleihten Negativs verstärkt werden sollen, dagegen derjenige mit Ammoniumpersulfat dann, wenn es gilt, ein allzu kontrastreiches Negativ bezüglich der Gegensätze zu mildern. Der erstere zerstört nämlich die feinen Halbtöne früher, als die Lösung anfängt, auf die dichtesten Stellen des Negativs einzuwirken, während das Ammoniumpersulfat nach der allgemein herrschenden Annahme die dichtesten Stellen des Negativs zuerst angreift. Verf. hat die Wirkung der verschiedenen Abschwächer auf mikrophotographischem Wege geprüft. Er bediente sich dazu sog. „Rasternegative“ (auf nassem Kollodium), wie sie zur Autotypie Verwendung finden, weil sich bei dieser leicht ein größeres Stück der Schicht finden läßt, auf welchem die den Halbtönen entsprechenden „Punkte“ genau dieselbe Größe, Gestalt und Dichtigkeit über die ganze zur Prüfung benutzte Fläche besitzen. Die „Punkte“ eines Rasternegativs schwanken in bezug auf Dichtigkeit zwischen Undurchsichtigkeit in der Mitte und einigen wenigen isolierten Körnern an den Rändern, und diese Eigenschaft macht sie zum Studium der Abschwächung sowohl des dichten als auch des dünnen Teils des Silberniederschlags sehr geeignet. Verf. veröffentlicht vier Mikrophotographien: 1. Das Rasternegativ nach der Entwicklung und vor dem Abschwächen. Die Körner treten hier in der Mitte der „Punkte“ zu dichten Komplexen zusammen, werden aber nach den Rändern zu immer einzelner. 2. Nach dem Abschwächen mit Ferricyankalium + Natriumthiosulfat: Der dichte Teil des Silberniederschlags in der Mitte der einzelnen Punkte ist unverändert geblieben, während die einzeln stehenden Silberkörner an den Rändern alle beseitigt wurden. 3. Nach teilweiser Abschwächung mit Cyankalium und Jod: Dieselbe Wirkung wie bei 2. 4. Nach der Abschwächung mit Ammoniumpersulfat: Die Mitten der einzelnen Punkte sind lichtdurchlässig geworden, und die undurchsichtigen Stellen, wie sie 2 und 3 aufweisen, sind verschwunden. Die in der Umgebung der Punkte liegenden einzelnen Körner sind kleiner geworden, aber ihre Zahl hat sich nicht verringert. Die kräftigste Wirkung des Abschwächers hat offenbar an den dichtesten Stellen des Bildes stattgefunden, obwohl auch alle übrigen Stellen etwas von der Abschwächung berührt worden sind. (*Brit. Journ. Phot.* 1903. 50, 706.)

Durch diese Versuche wird mithin die Theorie der Gebr. Lumière und Seyewetz', welche das Ammoniumpersulfat in die photographische Praxis eingeführt haben, bestätigt. *f*

17. Gewerbliche Mitteilungen.**Automatische Füll- und Dosiermaschinen.**

Zum Zwecke, pulverförmige oder feinkörnige Materialien aller Art in Düten, Kartons, Gläser oder dergl. zu füllen, bringt die Firma Fritz Kilian, Fabrik für pharmazeutische Maschinen, Lichtenberg-Berlin O, automatische Füll- und Dosiermaschinen in den Handel, bei denen die Füllung ohne jede Gewichtsdivergenz erfolgt und staubfreie Arbeiten erzielt wird, so daß Belästigungen des Arbeiters und Materialverluste vermieden werden. Die Bedienung der Maschine ist bei ihrer hohen Leistungsfähigkeit (bis zu 20000 Füllungen in 10 Std.) äußerst einfach, indem die zu füllende Düte usw. über den Trichter geschoben und durch einen Druck auf den Fußhebel gefüllt wird; die Füllung hört von selbst auf, wenn das gewünschte Gewicht erreicht ist. Für lose Füllungen eignet sich namentlich das System Progress mit einer Leistungsfähigkeit von 14000 Füllungen in 10 Std. bei einem Kraftverbrauche von etwa $\frac{1}{4}$ P. S. *c*