

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. Oktober 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 81.)

No. 18. 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).

## „Chemisches Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung.“

Das „Chemische Repertorium“, welches den Lesern der „Chemiker-Zeitung“ zugleich mit dieser als Supplement geliefert wird, hat den Zweck, von allen Neuerungen auf dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie in rascher Folge Kunde zu bringen. Dies wird erreicht, indem über sämtliche irgend welchen Wert besitzenden, in den

Fachblättern von Deutschland, Belgien, Böhmen, Dänemark, England, Frankreich, Holland, Italien, Norwegen, Österreich-Ungarn, Polen, Rumänien, Rußland, Schweden, Schweiz, Spanien, ferner von Amerika und den übrigen Erdteilen

erscheinenden Abhandlungen chemischen und verwandten Inhaltes in dem „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ referiert wird.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ legt das Hauptgewicht auf schnelle Berichterstattung, auf Vollständigkeit in Rücksicht auf die erschienene Literatur und auf sorgfältige, durchaus sachgemäße und kritische Bearbeitung der Referate. Diese erfolgt ausschließlich durch namhafte Fachmänner.

Besonders hervorgehoben sei, daß im „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ bei allen Referaten über Fortschritte der technischen Chemie nicht nur dem wissenschaftlichen Charakter des betreffenden Gegenstandes Rechnung getragen, sondern auch das rein Technische der Arbeitsmethoden, der Apparate usw., wenn irgend möglich durch Abbildungen veranschaulicht, ausgiebig berücksichtigt wird.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ dient somit auch den Bedürfnissen aller technischen Chemiker in hervorragendem Maße.

Der alle Zweige der Chemie, sowie die verwandten Gebiete anderer Wissenschaften umfassende Stoff ist in rationellster Weise eingeteilt in die 17 Rubriken:

1. Allgemeine und physikalische Chemie.
2. Anorganische Chemie.
3. Organische Chemie.
4. Analytische Chemie.
5. Nahrungsmittelchemie.
6. Agrikulturchemie.
7. Pharmazie. Pharmakognosie.
8. Physiologische, medizinische Chemie.
9. Hygiene. Bakteriologie.
10. Mikrochemie. Mikroskopie.
11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.
12. Technologie.
13. Farben- und Färberei-Technik.
14. Berg- und Hüttenwesen.
15. Elektrochemie. Elektrotechnik.
16. Photochemie. Photographie.
17. Gewerbliche Mitteilungen.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ hat einen durchaus selbständigen Charakter. Es erscheint mit besonderer Paginierung und hat halbjährliche Inhaltsverzeichnisse (Autoren- und Sachregister), so daß der Leser sich nicht nur schnell über die neuste chemische Literatur aller Kulturstaaten orientieren, sondern auch jederzeit einen Rückblick auf frühere Publikationen gewinnen kann. Es dient somit als notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher.

Das „Chemische Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ ist also nach Einrichtung und Inhalt ein durchaus zuverlässiger Führer durch das Gesamtgebiet der Chemie in allen ihren Zweigen und in allen Ländern.

Vom „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ bilden hiernach die einzelnen Jahrgänge ein für den Chemiker unentbehrliches Nachschlagebuch über die Forschungsergebnisse des In- und Auslandes, das an Übersichtlichkeit und Vollständigkeit den weitgehendsten Anforderungen entspricht.

Das Einbinden der einzelnen Semester-Bände der „Chemiker-Zeitung“ geschieht am zweckmäßigsten und vorteilhaftesten derart, daß beide Teile: „Chemiker-Zeitung“ und „Chemisches Repertorium“ gesondert, d. h. getrennt voneinander gebunden werden.

### I. Allgemeine und physikalische Chemie.

#### Das Atomgewicht des Fluors.

Von Julius Meyer.

Verf. ging von reinem Calciumnitrat aus, das er durch Ammoniumcarbonat in Calciumcarbonat umsetzte. Dieses wurde durch Glühen im Platintiegel mit Hilfe eines elektrischen Holbornofens der Firma W. C. Heraeus in Calciumoxyd übergeführt. Die Umwandlung des Calciumoxydes nun in das Fluorid durch reine Flußsäure war mit Schwierigkeiten verknüpft. Erst durch Versetzen der Calciumhydroxydlösung mit reiner Salzsäure, Konzentrieren der Chlorcalciumlösung und mehrmaliges Eindampfen dieser mit reiner Flußsäure erhielt Verf. die vollständige Überführung des Calciumoxydes in das Fluorid und somit brauchbare Resultate. Aus 5 Bestimmungen ergibt sich das Atomgewicht des Fluors zu 19,036 mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0,00149$ . (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 313.)  $\delta$

#### Über das Atomgewicht des Radiums.

Von Frau Curie.

Aus der Untersuchung des Radiumspektrums schlossen Runge und Precht<sup>1)</sup>, daß das Atomgewicht des Radiums dem Werte 258 nahe kommen müsse. Demgegenüber hält die Verf. den von ihr gefundenen Wert von 225 mit einem wahrscheinlichen Fehler, welcher eine Einheit nicht überschreitet, für richtig. Denn bei der spektroskopischen Untersuchung eines Radiumchloridpräparates, bei dem das Atomgewicht des Radiums zu 223 gefunden wurde, konnte Demarçay die 3 stärksten Baryumlinien deutlich erkennen. Ein zweites Präparat mit dem Atomgewichte 225 zeigte die 2 stärksten Baryumlinien nur noch spurenweise. Wenn das Radium das Atomgewicht 258 besitzen sollte, so müßte das erste Präparat 20 Proz., das zweite 19 Proz. Baryumchlorid enthalten haben. Es ist aber nicht erklärlich, wie ein so geringer Unterschied in der Zusammensetzung eine so bedeutende Änderung des Spektrums hervorbringen sollte. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 456.)  $n$

<sup>1)</sup> Physikal. Ztschr. 1903. 4, 285; Chem.-Ztg. 1903. 27, 951.

### Über das Funkenspektrum des Radiums.

Von C. Runge und J. Precht.

Das Funkenspektrum des Radiums ist bisher am besten von E. Demarçay untersucht worden. Außer diesem sind zu nennen C. Runge, G. Berndt, A. Miethé, F. Exner und E. Haschek. Runge hat 3 Hauptlinien des Funkenspektrums mit größerer Dispersion und dementsprechender Genauigkeit bestimmt. Berndt hat auch den ultravioletten Teil untersucht und gibt eine Linie bei 2706,6 an. Miethé hat eine Aufnahme auf gelb und rot empfindlichen Platten gemacht. Die Angabe Miethés, daß seine Aufnahme des Radiumspektrums eine Reihe von roten Radiumlinien zeigt, hat sich als ein Irrtum herausgestellt. Die Verf. konnten konstatieren, daß auf der Miethéschen Platte die gelbe Radiumlinie 5814 als schwache feine Linie wahrgenommen werden konnte, daß aber alle auf der Platte sichtbaren roten Linien dem Baryum angehörten. Exner und Haschek führen 17 Linien auf, von denen die Verf. aber nur 5 als Radiumlinien zugeben möchten. Die Verf. haben in einer Tabelle ihre Messungen zusammengestellt. Schon in ihrer Arbeit über die Stellung des Radiums im periodischen System haben die Verf. erwähnt<sup>2)</sup>, daß die kräftigsten Linien sich zu drei Paaren zusammenfassen lassen, die gewissen Paaren im Spektrum von Mg, Ca, Sr, Ba entsprechen. Der Umstand, daß Demarçay die zwei Bänder bei 4627 und 4454 gesehen hat, die den Aufnahmen der Verf. fehlen, erklärt sich vielleicht dadurch, daß ersterer das Radiumchlorid, letztere dagegen das Radiumbromid verwendet haben. Von allen starken Radiumlinien kann man nach den Messungen der Verf. vorliegender Arbeit mit Sicherheit behaupten, daß sie sich nicht unter den von Rowland gemessenen Sonnenlinien finden. (Nach einges. Sonderabdr. aus den Ann. Physik 1903. 4. Folge. 12, 407.)  $c$

#### Über radioaktive Stoffe.

Von J. Meyer.

Die Arbeit ist ein Auszug aus der Antrittsvorlesung des Verf., der einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand der in der Überschrift

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 65.

bezeichneten Frage gibt. Nachdem Verf. die Beobachtungsmethoden beschrieben hat, gibt er die Unterschiede der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen an, die unter dem Namen Becquerelstrahlen zusammengefaßt werden. Jene werden vom Magneten nur wenig abgelenkt, von Substanzen leicht absorbiert und bewirken die Ionisation der Luft, diese unterliegen der Ablenkung durch den Magneten im entgegengesetzten Sinne wie die  $\alpha$ -Strahlen und haben die Eigenschaft, feste Körper zu durchdringen. Vier neue radioaktive Elemente werden namhaft gemacht, das Uranium-X, das Radium, das Radiotellur und das Thorium-X. Da die Emanationen des Radiums und des Thoriums sich auf andere Körper niederschlagen können, so werden die übrigen neuen Körper, die man gefunden zu haben glaubte, wie das Polonium, das Aktinium, als induzierte andere Körper zu betrachten sein. Auch die Luft scheint ein radioaktives Gas zu enthalten, das vielleicht der Emanation des Radiums und Thoriums entspricht, vielleicht aktives Helium ist. Schließlich werden drei zur Erklärung der aufgeführten Tatsache gemachte Hypothesen angeführt, die aber noch gänzlich unbewiesen sind. (*Ztschr. Elektrochem.* 1903. 9, 775.) *d*

### Über die Selbstelektrisierung des Radiums und die Intensität der von ihm ausgesandten Strahlen.

Von W. Wien.

4 mg Radiumbromid wurden in ein kleines, oben offenes Platintiegelchen gelegt, das an einem Glasfaden in einer 3 cm weiten Röhre so aufgehängt war, daß der kleine Tiegel in ihr axial und frei pendelnd hing. Unten in die Röhre war ein wenig exzentrisch ein zweiter Platindraht eingeschmolzen, der in der gewöhnlichen Lage der Röhre etwa 5 mm vom Tiegel entfernt war, durch eine geringe Neigung der Glasröhre aber mit ihm in Berührung gebracht werden konnte. Die Glasröhre wurde nun evakuiert. Das Radiumbromid konnte nach der offenen Seite des Tiegels ausstrahlen, die Tiegelwände dagegen mußten wegen der starken Absorptionsfähigkeit des Platins sowohl positive, wie auch negative Strahlen zurückhalten. Wird nun gleich viel von beiden Strahlenarten ausgesandt, so kann keine Elektrisierung des Tiegels eintreten, wird dagegen von der einen Art mehr ausgestrahlt, so muß eine der beiden Elektrizitäten im Überschusse zurückbleiben. Es konnte keine Spur einer Elektrisierung nachgewiesen werden. Wurde das Tiegelchen aber mit einem Aluminiumfenster bedeckt, das die positiven Strahlen zwar absorbiert, die negativen aber durchläßt, so konnte trotz der mangelhaften Isolierung des ionisierten Vakuums eine positive Ladung des Platinschälchens beobachtet werden. Hieraus ergibt sich, daß vom Radiumbromid beide Strahlenarten in nicht allzu verschiedenen Mengen, nach der Elektrizitätsmenge berechnet, ausgesandt werden. Zur quantitativen Messung der Strahlungsenergie mußte die Emanation ganz beseitigt werden. Dazu wurde die Innenwand eines nur wenige Zehntel Millimeter dicken Glasröhrchens mit Aluminiumfolie belegt und ein Platindraht eingeschmolzen, der die Folie berührte. In dieses Röhrchen wurde das Radiumbromid gebracht und dieses dann zugeschmolzen. Die isolierte Aufhängung des Röhrchens geschah in der gleichen Weise wie die des Platinschälchens beim vorigen Versuche. Um nun die in einer bestimmten Zeit hervorgerufene Elektrisierung zu messen, wurde der Platindraht durch einen hohen Widerstand zur Erde abgeleitet und mit einem Elektrometer das Potential am Ende dieses Widerstandes bestimmt. Aus dem bekannten Widerstande läßt sich dann die Größe des Stromes ableiten, der dauernd vom Radiumpräparate ausgeht. Dieser beträgt nach den Messungen des Verf.  $3 \cdot 10^{-12}$  A. Da sowohl für die positiven, wie für die negativen Teilchen das Verhältnis der Ladung zur Masse annähernd bekannt ist, kann man aus dem Strome die fortgeschleuderten Mengen berechnen. Sie belaufen sich in der Sekunde für negative Teilchen auf  $3 \cdot 10^{-20}$  g, für positive Teilchen auf  $5 \cdot 10^{-17}$  g. Man sieht hieraus, daß es gänzlich ausgeschlossen ist, die ausgeschleuderten Massen durch Wägung bestimmen zu wollen. Dagegen ist die Energie der Strahlung nicht unbedeutend, sie mißt in der Sekunde für die negativen Teilchen 9 Erg, für die positiven Teilchen 60 Erg. (*Physik. Ztschr.* 1903. 4, 524.)

Nach den Angaben von Runge und Precht<sup>3)</sup> gibt 1 g Radiumbromid in 1 Stunde 65 Kal. ab, also 0,0191 Kal. in der Sekunde, was einem Energiequantum von  $80 \cdot 10^4$  Erg in der Sekunde entspricht. Nach der oben referierten Arbeit strahlen 4 mg Radiumbromid in der Sekunde ein Elektrizitätsquantum aus, das ein Energiequantum von 69 Erg enthält, also 1 g  $1,72 \cdot 10^4$  Erg in der Sekunde. Demnach würde die elektrische Energie nur einen verschwindenden Bruchteil, nämlich 2 Proz. von der als Wärme ausgestrahlten Energiemenge ausmachen. *n*

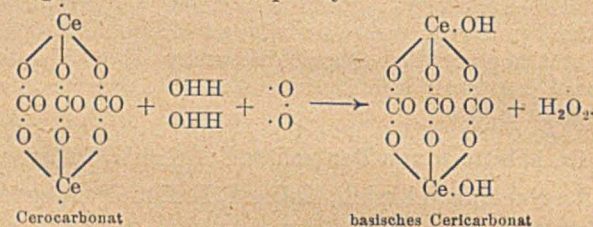
### Über Aktivierung des Sauerstoffs.

#### VIII. Mitteilung: Autoxydation der Ceralsalze und die indirekte Autoxydation.

Von C. Engler.

Vorliegende Arbeit behandelt die indirekte Autoxydation der Cerolösungen in Kaliumcarbonat, ein Gegenstand, über welchen schon von Job<sup>4)</sup> berichtet worden ist. Job stellte dabei fest, daß Cerolösungen in Kaliumcarbonat beim Schütteln mit Luft unter Dunkelstoffärbung ein Peroxyd bilden, welches er sogar in reiner und kristallisierter Form zu isolieren vermochte. Es besitzt nach ihm die Formel  $Ce_2O_3(CO_3)_2, 4K_2CO_3, 12H_2O$ . Aus seinen eignen Versuchen glaubt Verf. zu folgenden

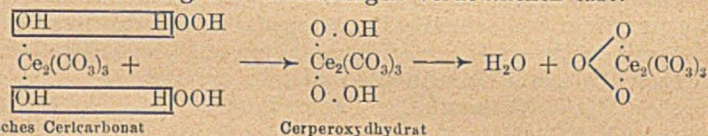
Schlußfolgerungen berechtigt zu sein: 1. Auf zwei Ceroreste (zu 1 At. Cer) wird nur 1 Mol. Sauerstoff absorbiert. 2. Der von Cerolösungen absorbierte Sauerstoff ist wie in allen bisher bekannten Fällen häftig aktiviert. 3. Das sich ergebende Peroxyd ist kein primäres Produkt, sondern ein sekundäres; seine Bildung ist die Folge der Einwirkung des bei der Autoxydation primär entstandenen Wasserstoffsperoxydes. — Die Oxydation der Cerolösungen in Kaliumcarbonat bildet sonach einen ausgesprochenen Fall der indirekten Autoxydation, und die dabei stattfindenden Vorgänge müssen in anderer Weise gedeutet werden, als dies von Seiten Jobs und besonders Baur's geschehen ist. Folgende Deutung läßt sich am einfachsten auf den ermittelten Tatsachen aufbauen: Das Ceralsalz hat infolge seiner ungesättigten Metallnatur das Bestreben, in Kaliumcarbonatlösung sich mit Hydroxylgruppen (Ionen) abzusättigen. Die Folge davon ist die Bildung disponibler, additionsfähiger Wasserstoffatome (Ionen), welche gerade so wie bei jeder Reduktionswirkung der Cerolösungen sich addieren. Bei der Autoxydation der Ceralsalze in Kaliumcarbonat addieren sie sich an Sauerstoffmolekeln unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd.



Cerocarbonat

basisches Cericarbonat

Diese primären Produkte der Autoxydation werden aber durch die nachfolgende Wirkung des Wasserstoffsperoxydes auf die gebildete Ceriverbindung in der Weise verändert, daß ein Teil der letzteren durch das Wasserstoffsperoxyd in die von Job isolierte und von ihm genau untersuchte Peroxydverbindung übergeht, ein Vorgang, welcher sich etwa durch folgende Umsetzungen verdeutlichen läßt:



basisches Cericarbonat

Cerperoxydhydrat

Letzteres Produkt ist aber die Verbindung  $Ce_2O_3(CO_3)_3$ , welche Job als Doppelsalz mit  $4K_2CO_3 + 12H_2O$  in der von ihm krystallisiert dargestellten Peroxydverbindung auf Grund seiner Analyse annimmt. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2642.) *o*

### Über den Molekularzustand des Borax in Lösung.

Von H. S. Shelton.

Borax ist, wie Shields gezeigt hat, zu geringem Betrage in Natronlauge und Borsäure hydrolysiert. Aus den Versuchen über die Verminderung der Leitfähigkeit bei weiterer Verdünnung mit Wasser und ferner bei Erhöhung der Temperatur zunimmt. In einer  $1/200$ -normalen Lösung beträgt beispielsweise die Hydrolyse bei  $25^\circ$  4 Proz. und bei  $50^\circ$  6 Proz. Borax bildet danach in wässriger Lösung von gewöhnlicher Konzentration Borsäure und ein Natriumborat, welches auf 1 Atom Natrium 1 Atom Bor enthält. Der einzige Punkt, über den noch Zweifel bestehen, ist die Konstitution dieses Borates, insofern die Formeln  $NaH_2BO_3$  und  $NaBO_2$  möglich sind. Als indirekten Beweis für die Formel  $NaBO_2$  kann der Umstand angesehen werden, daß bisher noch kein stabiles Metallorthoborat isoliert worden ist, während einige Metaborate bekannt sind, die Natriummetaborat enthalten. Ein weiterer Grund für die Richtigkeit dieser Ansicht ist die Tatsache, daß durch Silbernitrat aus einer Lösung von Borax Silbermetaborat gefällt wird. (*Ztschr. physikal. Chem.* 1903. 43, 494.) *n*

### Über die Klassifikation der Kolloide.

Von Arthur Müller.

Die neueren Arbeiten über die Herstellung und den Mechanismus kolloidaler Lösungen zeigen, daß denjenigen Analogien, welche uns bisher zu berechnen schienen, sämtliche derartige Gebilde in eine gemeinsame Körperklasse einzureihen, prinzipielle Verschiedenheiten gegenüberstehen. Es erscheint demnach die Annahme gerechtfertigt, der Kolloidalcharakter komme qualitativ völlig verschiedenen Gruppen von Körpergebilden zu. Am deutlichsten veranschaulichen dies die Verhältnisse bei der Gelbildung oder Koagulation. Verf. bespricht zwei verschiedene Gruppen derartiger Körpergebilde und ihr Verhalten. Diese Gruppen sind folgende: I. Suspensionen feiner Teile. a) Das suspendierende Medium ist Wasser oder eine ähnliche Flüssigkeit von geringer Viskosität. Hierher zählen die als Metallhydrosole bezeichneten Gebilde, ferner die verschiedenen Suspensionen feinsten fester Teilchen in Wasser. b) Das suspendierende Medium ist eine Flüssigkeit hoher Viskosität. Hierher gehören die in neuerer Zeit in kolloidalem Medium erzeugten Suspensionen unlöslicher Körper, so z. B. Lobry de Bruyns kolloidales Chlorsilber in Gelatine-lösung. Ferner zählt nach Zsigmondys Untersuchungen das im Gold-rubinglase kolloidal verteilte metallische Gold in diese Gruppe. Endlich

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 237.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. 1900. 7. Sér. 20, 205; s. auch Chem.-Ztg. 1899. 23, 424.

würde hierher auch die längst bekannte Erscheinung einzureihen sein, daß die Milch unlösliches Calciumphosphat in scheinbar gelöster, bezw., wie aus Söldners Arbeiten hervorgeht, durch gelöstes Caseincalcium in suspensierter Form erhalten, enthält. II. Lösungen hochmolekularer Verbindungen. In diese Gruppe zählen die Eiweißkörper, die meisten organischen Kolloide; ferner würde nach der Untersuchung von Jordis und Kanter<sup>5)</sup> auch die „kolloidale Kieselsäure“, bezw. die Lösung einer noch unbekannt, hochmolekularen Verbindung der Kieselsäure hierher gehören. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 340.)  $\delta$

### Mehrfarbige Lösungen.

Von J. Precht.

Stellt man die Absorption einer farbigen Lösung als Funktion der Schichtdicke dar, indem man z. B. die durchgehende Lichtintensität als Ordinate, die Schichtdicke als Abszisse wählt, so erhält man Kurven, die sich für verschiedene Wellenlängen wegen der ungleichen Größe der Absorptionskoeffizienten im allgemeinen an einer bestimmten Schichtdicke schneiden. Sehr häufig ist der Fall, daß farbige Lösungen zwei begrenzte Spektralbezirke durchlassen. Dann bezeichnet der Schnittpunkt diejenige Schichtdicke, von der aus bei wachsender Dicke wesentlich der eine, bei abnehmender wesentlich der andere Spektralbezirk vorherrscht. So ist es besonders von Chlorophylllösung eine bekannte Erscheinung, daß sie in dünner Schicht grün, in dicker rot aussieht. Da für verschiedene Lichtquellen die relative Intensität von Licht verschiedener Wellenlänge nach den Untersuchungen von E. Koettgen<sup>6)</sup> sehr verschieden ist, so gelingt es bei farbigen Lösungen der angeführten Art sehr leicht, eine Konzentration und Schichtdicke zu finden, bei der die Lösung an der einen Lichtquelle betrachtet grün, bei der anderen dagegen rot aussieht. Verf. weist darauf hin, daß es eine große Zahl zum Teil sehr leicht zugänglicher Körper gibt, welche in Mischung zweifarbige Lösungen liefern; so Cyanin mit Nitrosodimethylanilin, Methylenblau mit Tartrazin u. a. Außer diesen Mischungen gibt es auch einheitliche Farbstoffe gleicher Art, wie z. B. Diamantgrün. Alle bisher genannten Körper stimmen darin überein, daß sie bei bestimmter Schichtdicke grün, bei größerer rot durchsichtig sind. Bei allen läßt sich eine Schichtdicke finden, für welche dieselbe Lösung bei Tageslicht grün, bei Glühlicht oder ähnlich zusammengesetzten Lichtquellen rot aussieht. Der Übergang von grün nach rot kann, wenn die durchgelassenen Spektralbezirke annähernd komplementär sind, durch weiß erfolgen, wie beim Chlorophyll. Es kommt auch grauschwarzer Übergang vor, wie beim Diamantgrün. Interessant sind einige Fälle, in denen mehrere Schnittpunkte der Absorptionskurven zur Beobachtung gelangen. Die betreffende Lösung hat dann mehr als zwei Farben. So ist eine Mischung von Äthylrot mit wenig Brillantgrün bei Tageslicht mit wachsender Schichtdicke nacheinander violett, tief blau und rot, bei Glühlicht violett, purpur, rot. Am auffälligsten erhielt Verf. mehrfache Farben mit einer wässrigen Lösung von Brillant-Säuregrün 6B. (Nach einges. Sonderabdr. aus der Physikal. Ztschr. 1903. 4, 572.)  $c$

### Krystallisation im elektrischen Felde.

Von W. Schmidt.

Zwei Messingelektroden, zwischen denen mittels einer Influenz-elektromaschine eine Potentialdifferenz von 40000 V. erzeugt wird, tauchen in eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Die sich ausscheidenden Schwefelkrystalle zeigen nicht, wie erwartet wurde, eine Orientierung in der Weise, daß die Richtung der größten Dielektrizitätskonstante mit der der Kraftlinien zusammenfällt. Dagegen findet die Krystallisation nur an der Anode statt, während die Kathode von Krystallen völlig frei bleibt. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Verf. an, daß die Schwefelkrystalle in der Schwefelkohlenstofflösung negativ geladen sind. Sie werden dann von der Kathode abgestoßen und zur Anode hin getrieben. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 481.)  $n$

Die Absorption. 8. Abhandlung. Absorptionsverbindungen von Hydrogels, falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können. Von J. M. van Bemmelen. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 380.)

Beiträge zur Theorie technischer Prozesse. II. Gleichgewichte zwischen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Von G. Bodländer und R. Köppen. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 787.)

Physikalisch-chemische Untersuchungen bei organischen Säureamiden (Konstitution der Nitrosoalkylurethane, der Säureamide, des Anthranils, Siedepunktregelmäßigkeiten bei Säureamiden, Analogie der Formyl- und Nitrosamine). Von Otto Schmidt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2459.)

## 2. Anorganische Chemie.

### Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Selensäure.

Von Arthur B. Lamb.

Um zu dem Selentrioxyd, dem Anhydrid der Selensäure zu gelangen, versuchte Verf. u. a. auch die Einwirkung von reinem, trockenem Acetylchlorid auf Selensäure. Das Selensäureanhydrid wurde zwar nicht erhalten, aber es vollzog sich eine andere interessante Reaktion. Zu

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 153. <sup>6)</sup> Wied. Ann. 1894. 53, 793.

der mit Eiswasser gekühlten Selensäure wurde auf 0° abgekühltes Acetylchlorid hinzugegeben. Eine sehr energische Reaktion setzte ein unter sofort erfolgender Fällung einer weißen körnigen Substanz und Entwicklung von viel Gas. Der weiße Niederschlag löste sich zuerst wieder auf, aber auf Zusatz von mehr Acetylchlorid blieb er bestehen und wurde reichlich. Er war sehr hygroskopisch, an der Luft rauchte stark Salzsäure ab, und er verflüssigte sich rasch. Die physikalischen Eigenschaften, qualitative Prüfungen und die analytischen Ergebnisse weisen alle darauf hin, daß der fragliche Niederschlag Selentetrachlorid war. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 209.)  $\gamma$

### Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff.

Von Otto Ruff und Emil Geisel.

Die Verf. haben die schon früher von Moissan und von Warren unternommenen Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff wieder aufgenommen. Und zwar wurde zunächst zur Kontrolle der Warrenschen Angaben eine gesättigte wässrige Lösung von Ammoniumfluorid der Elektrolyse unterworfen, weiter auch eine Lösung von Ammoniumfluorid in wasserfreier Flußsäure. In keinem Falle konnte die Bildung von Fluorstickstoff nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als die Verf. gasförmiges Fluor auf trocknes, festes Ammoniumfluorid einwirken ließen, ebenso bei der Einwirkung von Fluorsilber auf Chlorstickstoff. Die Verf. schließen sich der Ansicht Moissans an, daß die Affinität des Fluors zum Stickstoff eine so geringe ist, daß eine direkte Vereinigung von Fluor und Stickstoff auf keine Weise gelingen dürfte; aber auch für eine Vereinigung beider Elemente auf indirektem Wege bleibt nur wenig Hoffnung mehr. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2677.)  $\beta$

### Die Konstitution des Kaliumrutheniumnitroschlorids in wässriger Lösung.

Von S. C. Lind.

Dieses Salz war eines von denen, die Claus zur Identifizierung des Rutheniums als ein neues Element führten. Er nahm indessen an, daß es die Formel  $K_2RuCl_6$  habe und daher zu der wohlbekannteren Klasse der durch die Formel  $K_2PtCl_6$  dargestellten Salze gehöre. A. Joly zeigte 1888, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die Verbindung ein Mononitrososalz von der Formel  $K_2RuCl_5NO$  ist. Verf. hat das Salz in wässriger Lösung studiert und gelangt zu folgenden Feststellungen: 1. Es ist in wässriger Lösung vollkommen beständig, wie Verf. dadurch beweist, daß seine Leitfähigkeit sich innerhalb 2 Wochen überhaupt nicht ändert. 2. Es hat eine der des analogen Salzes, des Kaliumplatinchlorids, sehr nahe liegende molekulare Leitfähigkeit. 3. Das Salz ist zum Teil in 3 Ionen dissoziiert, wie durch seine Wirkung auf den Gefrierpunkt des Wassers bewiesen wird. Der Wert des van 't Hoff'schen Koeffizienten  $i$  ist 2,52—2,72 in  $1/20$ — $1/10$ -molarer Lösung. 4. Der Dissoziationsgrad des Salzes, abgeleitet aus der Gefrierpunktserniedrigung, stimmt gut mit dem durch Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen überein; er stimmt auch mit dem Werte für Kaliumplatinchlorid überein. 5. Die Wanderungsrichtung der gefärbten Ionen beweist, daß das Ruthenium im negativen Ion und in diesem allein vorhanden ist. 6. Die Leitfähigkeitswerte bei 22° für die Rutheniumsalze sind gleichförmig etwa 10 Proz. größer als die für die Platinsalze. Offenbar sind daher die Dissoziationsbeziehungen einander ganz und gar ähnlich. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903. 25, 928.)  $\gamma$

### Über Rubidium-Baryum-Silberthiocyanate.

Von Horace L. Wells.

Nach den Versuchen des Verf. existiert ein Rubidium-Baryum-Silberthiocyanat  $Rb_4BaAg_2(SCN)_8 \cdot H_2O$ , welches dem Kaliumsalz entspricht, sowie ein anderes Salz  $Rb_2BaAg_2(SCN)_6 \cdot 2(?)H_2O$ . Diese beiden Rubidiumsalze sind sehr löslich und krystallisieren schlecht. Versuche zur Darstellung eines Rubidium-Baryum-Caprothiocyanates waren ganz und gar erfolglos. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 184.)  $\gamma$

### Über Wismutoxychlorid und -bromid.

Von W. Herz.

Das Wismutoxychlorid, welches durch Versetzen von Wismutchlorid mit Wasser erhalten werden kann, soll krystallwasserhaltig sein und sein Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 100° abgeben. Verf. erhielt wasserfreies Oxychlorid von der Formel  $BiOCl$  ohne Erwärmung dadurch, daß er zu Kahlbaumschem Wismutchlorid Wasser fügte, den entstandenen weißen Niederschlag nach dem Absitzen absaugte, ihn auswusch und im Vakuumexsikkator stehen ließ. Das staubtrockene Pulver zeigte dann beim Erhitzen auf 130° keine Gewichtsveränderung und entsprach nach seinem Chlorgehalte der Formel  $BiOCl$ . Beim Erhitzen verändert das Wismutoxychlorid seine weiße Farbe und wird gelb, an dem am stärksten erwärmten Stellen sogar braun. Diese Färbung verschwindet zum Teil beim Erkalten wieder, während ein Teil der Substanz die neue Farbe beibehält. Die vorübergehende Umfärbung dürfte einem physikalischen Vorgange, der dauernde Farbwechsel einem chemischen entsprechen. Beim Erhitzen des Oxychlorides beobachtet man, daß es ein wenig sublimiert und sich an den Tiegelwänden in kleinen glitzernden Kryställchen absetzt. Wismutoxychlorid wird im Licht all-

mählich an der Oberfläche dunkel, im Dunkeln bleibt es rein weiß. — Das Wismutoxybromid wurde hergestellt durch Versetzen von Kahlbaumschem Wismutbromid mit Wasser. Das nach dem Absaugen und Waschen im Exsikkator getrocknete Pulver hat die Zusammensetzung BiOBr. Das Oxybromid ist weiß mit einem Stich ins Gelbliche. Beim Erhitzen zeigen sich die analogen Erscheinungen wie beim Chlorid. Das Oxybromid wird durch Temperaturerhöhung tief gelb bis braun und beim Abkühlen zum Teil wieder hell. Ein anderer Teil bleibt dauernd tiefer gefärbt. Das Oxybromid sublimiert und zwar anscheinend leichter als das Oxychlorid. Auch das Oxybromid erfährt im Lichte eine Verdunkelung, die im geschlossenen Gefäße schneller als im offenen erfolgt. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 346.)

### Über das Holmium.

Von S. Forsling.

Verf. hat zur spektroskopischen Untersuchung des Holmiums die von Langlet benutzte Fraktionierung der Chloride aus salzsaurer Lösung angewendet und besonders die beiden Endfraktionen und die Mittelfraktion untersucht. Es scheint dem Verf., als hätten die von Langlet dargestellten Holmiumpräparate einen Bestandteil, dessen Salzlösungen die Fähigkeit besitzen, das ultraviolette Spektrum zu absorbieren. Der betreffende Bestandteil begleitet bei der Fraktionierungsmethode Langlets die Fraktionen mit den geringsten Molekulargewichten. Bei der von Verf. benutzten Methode begleitet er offenbar die Fraktionen mit den größten Molekulargewichten. Die Holmiumstreifen im Rot-Gelb einerseits und die übrigen Holmiumstreifen andererseits gehören verschiedenen Holmiumbestandteilen an. Ihrem verschiedenen Auftreten nach scheinen die Streifen im Rot-Gelb, nämlich der Streifen  $\lambda$  657,4—656,1, die Streifen  $\lambda$  640,7—640,1 und  $\lambda$  543,4 und der Streifen  $\lambda$  535,9, drei verschiedenen Komponenten anzugehören. Der Streifen  $\lambda$  474,0—472,6 muß nicht, wie von Lecoq de Boisbaudran angegeben wird, dem Dysprosium zugeschrieben werden, sondern einem anderen Komponenten. Die übrigen Holmiumstreifen können einem und demselben Bestandteile zugeschrieben werden. Schließlich bemerkt Verf., daß es als wahrscheinlich hingestellt werden kann, daß das „alte“ Holmium nicht nur aus dem Dysprosium mit seinen beiden angenommenen Bestandteilen besteht, sondern daß in ihm außerdem noch wenigstens vier andere Komponenten vorhanden sind. Daß sowohl das Holmium, wie das Erbium nicht Grundstoffe sein können, sondern als Mischungen von mehreren Bestandteilen angesehen werden müssen, hat Verf. bei den vorliegenden Untersuchungen aufs neue festgestellt. (Öfversigt af kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1903. 28.)

### Über einige Manganperjodate.

Von W. B. Price.

(Mitgeteilt von H. L. Wells.)

Ogleich Rammelsberg behauptet hat<sup>7)</sup>, daß Manganperjodat nicht existiert, hat Verf. gefunden, daß die folgenden Verbindungen leicht dargestellt werden können:  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{J}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{J}_2\text{O}_{11}$  und  $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{J}_2\text{O}_{11}$ . Diese Salze bilden schöne hellrote Niederschläge, welche sich im Aussehen gleichen und bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln bemerkenswert beständig sind, da sie scheinbar ganz unlöslich sind und nicht verändert werden, wenn man sie mit siedendem Wasser, siedender verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure und siedender verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Verbindungen bilden sich als außerordentlich fein verteilte Niederschläge, wenn man eine Mangansulfat- oder -nitratlösung, die einen großen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält, mit einer schwefelsauren oder salpetersauren Lösung von Natrium- oder Kaliumperjodat oder in dem letzten Falle mit Überjodsäure vermischt. Die Niederschläge fallen erst nach einiger Zeit in kalten Lösungen, aber rasch beim Erwärmen auf etwa 45° aus. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 182.)

### Über gemischte Platophosphinaminverbindungen.

Von P. Klason und J. Wanselin.

Bei der Einwirkung von Triäthylphosphin (2 Mol.) auf Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) bilden sich, wie Cahours und Gal gezeigt haben, zwei isomere Verbindungen: die eine ist gelb, in Äther löslich, die andere weiß, in Äther unlöslich. Die gelbe Verbindung geht schon bei gelinder Wärme in die weiße über. Daß der symmetrische Bau der weißen Verbindung zukommt, geht daraus hervor, daß es diese ist, welche aus dem Platotettriäthylphosphinchlorür entsteht, und daß sie mit Phenylsulfhydrat Platotriäthylphosphinphenylmercaptid,  $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SC}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$  gibt. Verf. nennt deshalb die gelbe Verbindung  $\alpha$ -Platotriäthylphosphinchlorür  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} = \text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\rangle$ , die weiße Verbindung aber  $\beta$ -Platotriäthylphosphinchlorür  $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \\ \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \end{array} \right\rangle$ . Es ist nun zu erwarten, daß  $\beta$ -Platotriäthylphosphinchlorür 2 Mol. Ammoniak und ebenso Platoamminchlorür 2 Mol. Triäthylphosphin aufzunehmen vermag. Entweder sind nun die so entstandenen Verbindungen tautomer wie die entsprechenden Platoamminpyridinverbindungen, oder es existieren

beide, so daß Platoammintriäthylphosphinchlorür  $\alpha \gg \text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \\ \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \end{array} \right\rangle$  völlig von Platotriäthylphosphinamminchlorür,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \gg \text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \alpha \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle$  verschieden ist. Das Experiment hat nun gezeigt, daß man hier zwei voneinander wohl unterschiedene Verbindungen hat, daß aber die letzte Verbindung allmählich in die erste übergeht. Diese Tatsache ist theoretisch wichtig, denn sie ist völlig unvereinbar sowohl mit Werners, wie mit Jörgensens Annahme. Was die Verbindung Platoammintriäthylphosphinchlorür anbelangt, so gibt die Lösung desselben mit Kaliumplatinchlorür keinen Niederschlag; wird die ammoniakalische Lösung mit Phenylsulfhydrat in Alkohol behandelt, so entstehen nadelförmige Krystalle von Platotriäthylphosphinphenylmercaptid. Daß Platotriäthylphosphinamminchlorür verschieden vom Platoammintriäthylphosphinchlorür ist, geht daraus hervor, daß es mit Kaliumplatinchlorür eine dem grünen Salze von Magnus entsprechende Doppelverbindung bildet, welche als ein hellroter Niederschlag entsteht, wenn Lösungen von Platotriäthylphosphinamminchlorür und Kaliumplatinchlorür vermischt werden. (Öfversigt af kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1903. 28, 2.)

Verbindungen des vierwertigen Vanadins. II. Mitteilung: Vanadyl-oxalate, Vanadylrhodanide und Vanadite. Von J. Koppel und R. Goldmann. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 281.)

Über die erste anhydridische Modifikation des Calciumsulfates. Von Paul Rohland. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 332.)

Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze. Von P. Pfeiffer. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 349.)

Beiträge zur Kenntnis des Ozons. Von Leopold Gräfenberg. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 355.)

Über Doppelsalze des Jod- und Bromcadmiums. Von J. M. Eder. Prioritätsreklamation und Berichtigung. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 412.)

## 3. Organische Chemie.

### Über 2-Aminoundekan und 2-Aminononan.

Von H. Thoms und C. Mannich.

Das 2-Aminoundekan und das 2-Aminononan entstehen durch Reduktion der Oxime des Nonylmethylketons bzw. Heptylmethylketons mit Natrium in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren 2-Undecylamins scheidet Kalilauge ein farbloses, spezifisch leichtes Öl ab, das bei der Destillation im Vakuum bei 113—114° unter 26 mm übergeht. Die so erhaltene freie Base reagiert stark alkalisch, sie zieht rasch Kohlensäure an und wird dabei in dünner Schicht fest. Der Geruch ist bei gewöhnlicher Temperatur erträglich, verflüchtigt man aber einen Tropfen, etwa durch Kochen mit Wasser, so werden die Atmungsorgane äußerst heftig gereizt. — Das mit Wasser nicht mischbare freie 2-Nonylamin bildet ein farbloses, stark alkalisches Öl vom Siedep. 69—69,5° bei 11 mm Druck. Über seinen Geruch gilt das beim 2-Undecylamin Gesagte. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2554.)

### Über die Richtung der

### Wasserabspaltung aus hochmolekularen sekundären Alkoholen.

Von H. Thoms und C. Mannich.

Es handelt sich um die Wasserabspaltung aus dem Nonylmethylcarbinol und dem Heptylmethylcarbinol, welche beiden sekundären Alkohole sich durch Reduktion mit Natriumalkoholat aus dem Nonylmethylketon und Heptylmethylketon des ätherischen Rautenöles gewinnen lassen. Diese Wasserabspaltung kann theoretisch in zweierlei Weise erfolgen: 1.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$   
2.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$ .

Nach den von den Verf. an den beiden genannten Carbinolen gemachten Erfahrungen tritt die doppelte Bindung fast ausschließlich zwischen das zweite und dritte Kohlenstoffatom der Kette. Als wasserabspaltendes Mittel benutzt man zweckmäßig 60-proz. Schwefelsäure. Kocht man z. B. Nonylmethylcarbinol 8 Std. lang mit der 5-fachen Menge 60-proz. Schwefelsäure, so erhält man in einer Ausbeute von 70—80 Proz. der Theorie ein Öl von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ . Letzteres erwies sich als ein Gemisch zweier isomerer Undecylene; und zwar besteht es zu etwa 96 Proz. aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$  und zu etwa 4 Proz. aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ . Nebenher entsteht in kleinerer Menge der dem Nonylmethylcarbinol entsprechende Äther von der Zusammensetzung  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$ . Das durch Wasserabspaltung aus dem Heptylmethylcarbinol hervorgehende Nonylen besitzt die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ . (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2544.)

### Überführung

### des Nonylmethylketons in das isomere Oktyläthylketon.

Von C. Mannich.

Durch Wasserabspaltung mittels 60-proz. Schwefelsäure entsteht aus dem Nonylmethylcarbinol ein Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  (s. vorstehend). Durch Addition von Brom und nachfolgende Bromwasserstoffentziehung mittels Kalihydrates wird ein Öl der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$  erhalten, in welchem sich etwa 5 Proz.

<sup>7)</sup> Pogg. Ann. 1868. 134, 528.

eines Kohlenwasserstoffs der Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ , also eines 2-Undekins, nachweisen ließen. Dieses bildet eine farblose, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es siedet zwischen 199 und 201° oder unter 10,5 mm bei 81,5°. An das 2-Undekin läßt sich mit Hilfe von Schwefelsäure Wasser anlagern, wobei 2 isomere Ketone entstehen:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ ; das eine Keton erweist sich als Nonylmethylketon, das andere als Oktyl-äthylketon. Da das 2-Undekin aus dem Nonylmethylketon gewonnen wird, so ist auf diesem Wege eine Überführung des Nonylmethylketons in das isomere Oktyl-äthylketon möglich. Bei sorgfältigem Arbeiten beträgt die Ausbeute an Oktyl-äthylketon gegen 25 Proz. der Menge des angewandten Nonylmethylketons. (D.chem.Ges.Ber. 1903. 36, 2551.)  $\delta$

### Über die Kondensation hochmolekularer aliphatischer Ketone zu Verbindungen vom Typus des Mesityloxyds.

Von H. Thoms und C. Mannich.

Durch Kondensation zweier Molekeln Aceton entsteht bekanntlich unter Austritt einer Molekel Wasser Mesityloxyd. In analoger Weise verlaufende Kondensationen von hochmolekularen Homologen des Acetons sind bisher nicht bekannt geworden. Indessen sind auch diese, wenn die Carbonylgruppe auf der einen Seite mit einer Methylgruppe verbunden ist; einer analogen Kondensation fähig. So entsteht z. B. aus dem Nonylmethylketon ein ungesättigtes Keton der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  und der Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ , ebenso aus dem Heptylmethylketon ein ungesättigtes Keton von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Diese Kondensation entsteht unter Einwirkung von Chlorwasserstoffgas durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Nonylmethylketon. Ähnlich wie das Mesityloxyd durch stark verdünnte Schwefelsäure in Aceton zurückverwandelt wird, läßt sich auch das aus dem Nonylmethylketon erhaltene Kondensationsprodukt durch Wasseraufnahme wieder in Nonylmethylketon überführen. Durch 3-stünd. Kochen mit 60-proz. Schwefelsäure findet ziemlich vollständige Überführung in Nonylmethylketon statt. — Das aus dem Heptylmethylketon erhaltene ungesättigte Keton hat die Formel  $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$ . (D.chem.Ges.Ber. 1903. 36, 2555.)  $\delta$

### Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate allein und in Gegenwart von Salzen der Fettsäuren.

Von W. A. Beatty.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumisoamylat ist von Geuther und Frölich studiert worden<sup>8)</sup>, welche viel Ameisensäure, etwas Valeriansäure und eine ungesättigte Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aber keine Spur von Isoamylameisensäure erhielten. Verf. hat nun aus 450 g Natriumisoamylat nach 12-täg. Behandlung mit Kohlenoxyd 25 g Decylalkohol (Isopropylisoamyläthylalkohol), 14 g  $\gamma$ -Oxyundecylsäurelacton  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , 25 g Isopropylisoamyllessigsäure neben etwas Amylalkohol und viel Ameisensäure und Isovaleriansäure erhalten. — Durch Überleiten von Kohlenoxyd über ein äquimolekulares Gemisch (310 g) aus Natriumacetat und Natriumisoamylat erhielt Verf. bei Aufarbeiten des Reaktionsgemisches folgende Produkte: Der abgeschiedene neutrale Anteil gab bei der fraktionierten Destillation 25,7 g eines bei 70—90° unter 60 mm siedenden Öles, 14,5 g eines bei 90—120° unter 9 mm siedenden Öles und 18,9 g eines bei 120—185° unter 9 mm siedenden Öles. 21 g Harz blieben im Destillationskolben zurück. Das niedrig siedende Öl bestand hauptsächlich aus Isoamylalkohol vom Siedep. 129—131°. Aus der Mittelfraktion wurden schließlich nach 2 Destillationen 9,1 g reiner Decylalkohol vom Siedep. 97—99° unter 8 mm erhalten. Es war der Isopropylisoamyläthylalkohol. Bei weiterer Destillation des hochsiedenden Öles, 18,9 g, wurden 2 Fraktionen erhalten und analysiert; es ließ sich aber kein Schluß ziehen über die Natur der vorliegenden Produkte. Aus dem die sauren Anteile enthaltenden Reaktionsgemische wurden 50 g rohe ölige Säuren abgeschieden. Bei der Destillation erhielt Verf. folgende Fraktionen: 9 g gingen bis zu 60° unter 60 mm über, 8,9 g bei 60—100° unter 20 mm, 20,6 g bei 100—180° unter 20 mm. 10 g Harz blieben zurück. Bei der Behandlung der höher siedenden Fraktion mit Natron und Extraktion mit Äther wurden 10 g des Lactons  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  vom Siedep. 141—143° (12 mm) erhalten. Die alkalischen Lösungen, aus welchen das Lacton und die niedriger siedenden Fraktionen entfernt worden waren, enthielten viel Valeriansäure und etwa 15 g Isopropylisoamyllessigsäure. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 224.)  $\gamma$

### Ester der Schwefelsäure und der Chlorsulfonsäure.

Von F. W. Bushong.

Die sekundären oder neutralen Ester der Schwefelsäure besitzen nach Nef sehr niedrige Dissoziationspunkte. Dies erklärt die Tatsache, daß es unmöglich ist, viele der homologen Ester durch die gewöhnliche Doppelzerlegung — Einwirkung von trockenem Silbersulfat auf Halogenalkyle — zu erhalten. Die einzige mögliche Methode für die Synthese dieser Ester bei niedriger Temperatur besteht in der Wechselwirkung zwischen Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäureestern und den ver-

schiedenen freien Alkoholen und ihren Salzen. Verf. hat die in der Literatur erwähnten Reaktionen sorgfältig untersucht und beschreibt u. a. eine Modifikation der Behrend'schen Methode<sup>9)</sup>, nach welcher er 50 Proz. der theoretischen Menge von Chlorsulfonsäureäthylester erhält. Sulfurylchlorid wird in einen Destillierkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, durch den ein Tropftrichter und eine kapillar ausgezogene Glasröhre hindurchgehen. Die Kapillare reicht bis unter die Oberfläche des Sulfurylchlorids hinab. Das Ansatzrohr des Destillierkolbens ist mit einer Waschflasche, welche Wasser enthält, verbunden und weiter mit einem Aspirator. Durch den Apparat wird ein durch Calciumchlorid getrockneter Luftstrom stetig hindurchgezogen. Der Destillierkolben wird in ein Kältegemisch aus Eis und Salz gestellt, und man läßt aus dem Tropftrichter absoluten Alkohol (etwas mehr als 1 Mol.) zutropfen. Wenn sämtlicher Alkohol zugetropft ist, wird das Kältegemisch entfernt, aber noch  $\frac{1}{2}$  Std. Luft durch den Apparat hindurchgesaugt, oder so lange, bis die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat und vollkommen farblos geworden ist. Die Reaktionsprodukte scheiden sich in zwei Schichten. Die untere besteht hauptsächlich aus Chlorsulfonsäureäthylester. — Verf. beschreibt nun weiter I. die Einwirkung von Chlorsulfonsäureäthylester auf Natriumalkoholate (Äthylat, Isoamylat, Isobutyryl, Isopropylat), II. die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Natriumalkoholate (Äthylat, Isoamylat, Isobutyryl, Isopropylat) und III. die Einwirkung von Chlorsulfonsäureester auf Anilin. (Amer. Chem. Journ. 1903. 30, 212.)  $\gamma$

### Oxydation von Ölsäure durch Permanganat bei Gegenwart geringer Mengen Alkali. I.

Von D. Holde und J. Marcusson.

Die Verf. nahmen die Oxydation der Ölsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung so vor, daß sie nur eben die zur Bindung der Ölsäure erforderliche Lauge (40 ccm 15-proz. Lauge auf 30 g Ölsäure) verwendeten. Sie erhielten hierbei neben anderen, noch nicht näher geprüften Körpern als Hauptprodukt eine Ketoxydistearinsäure vom Schmelzp. 63—64°, für deren Konstitution die folgenden beiden Formeln unter Zugrundelegung der Baruch'schen Formel der Ölsäure möglich sind:  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Durch Behandlung dieser Oxyketonsäure mit wenig mehr als der theoretischen Menge Chromsäure in Eisessig in der Kälte (1 g Säure in 20 ccm Eisessiglösung mit 0,25 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig allmählich versetzt) wurde die zugehörige Diketosäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$  erhalten, die identisch ist mit der bereits von Overbeck und von Hazura auf anderem Wege erhaltenen Stearoxylsäure. Sie ist im Gegensatz zu der weißen Oxyketonsäure ausgesprochen gelb gefärbt, in 96-proz. Alkohol in der Kälte schwer löslich und schmilzt bei 83—84°. Die Verf. besprechen dann noch die Entstehung dieser Oxyketonsäure, ohne zu einer endgültigen Erklärung zu kommen; weitere Versuche sollen angestellt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2657.)  $\beta$

### Über Chitonsäure und Chitarsäure.

Von Emil Fischer und Edward Andreae.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykosamin entsteht ein zuckerähnliches Produkt, die sogen. Chitose, die in mancher Beziehung von den gewöhnlichen Zuckern abweicht. Durch Oxydation mit Bromwasser läßt sie sich in die einbasische Chitonsäure verwandeln; aber auch diese unterscheidet sich von den gewöhnlichen Hexonsäuren. Anders liegen die Verhältnisse bei der Chitarsäure, die aus der Glykosaminsäure durch salpetrige Säure entsteht. Die Verf. haben nun nachgewiesen, daß man die Chitonsäure ebenso wie die Chitarsäure als das Anhydrid einer Hexonsäure zu betrachten hat, und zwar beide als Abkömmlinge eines Hydrofurfurans. Man kann  $\text{HO} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{OH}$  ihnen also folgende Strukturformel beilegen:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\vee}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ . Nach den erhaltenen Resultaten halten es die Verf. für recht wahrscheinlich, daß Chiton- und Chitarsäure die gleiche Strukturformel haben und sich nur durch die sterische Anordnung der Hydroxyle voneinander unterscheiden. Jedenfalls scheiden sie aus der Reihe der Hexonsäuren aus. Die neue Auffassung bringt die beiden einbasischen Säuren wieder der Isozuckersäure viel näher. Ebenso wie die Chitonsäure läßt sich die Chitose als Hydrofurfuranabkömmling von der Formel:  $\text{HO} \cdot \text{CH} - \text{HC} \cdot \text{OH}$  betrachten. Die Wirkung der salpetrigen Säure  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\vee}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$  auf Glykosamin und Glykosaminsäure, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, ist mithin ein komplexer Vorgang, denn es wird nicht allein die Aminogruppe als Stickstoff eliminiert, sondern gleichzeitig der hierbei zu erwartende Hydroxylkörper anhydriert. (D.chem.Ges.Ber. 1903. 36, 2587.)  $\delta$

### Über einige Pseudodithiobiurete.

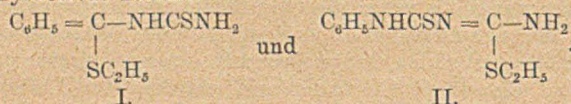
Von Treat Baldwin Johnson.

Verf. hat gefunden, daß die nichtsubstituierten Pseudothioharnstoffe  $\text{NH} = \text{C}(\text{SR}) - \text{NH}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3 - , \text{C}_2\text{H}_5 -$ ) in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig sind und sich sehr glatt mit Isothiocyanaten verbinden, indem sie eine neue Klasse von Pseudodithio-

<sup>8)</sup> Lieb. Ann. Chem. 1880. 202, 294.

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. 1877. 15, 28.

biureten geben. Die ersten Pseudodithiobiurete wurden von Tursini<sup>10)</sup> durch Behandlung von Phenylthiobiuret und *p*-Tolyldithiobiuret mit Äthyljodid in Gegenwart von Ammoniak dargestellt. Er erwähnt auch die entsprechenden Pseudomethyl-derivate. Es gibt zwei strukturell verschiedene Pseudodithiobiurete, da tautomere Formen nicht in Betracht gezogen zu werden brauchen, welche die Zusammensetzung von Tursinis Phenylderivat haben:



Verf. hat durch Behandlung von Pseudoäthylthioharnstoff mit Phenylisothiocyanat das Pseudoäthylthiobiuret von der Formel II dargestellt. Es stimmt aber in keiner seiner Eigenschaften mit Tursinis Körper überein. Dieser muß deshalb das isomere Pseudoäthylthiobiuret von der Formel I sein. Ferner hat Verf. gefunden, daß Isothiocyanate mit den aromatischen substituierten Pseudothioharnstoffen äußerst glatt reagieren. Dies tun sie am besten bei gewöhnlicher Temperatur und geben quantitativ Pseudodithiobiurete. Niemals wurde dabei die Bildung labiler Produkte beobachtet. Das Isothiocyanat vereinigt sich mit dem Aminoradikal des Pseudothioharnstoffs, wobei der Stickstoff mit der Arylgruppe bevorzugt wird. Die Struktur der Pseudodithiobiurete wird durch folgende Formel wiedergegeben:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{NHCSNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Die Pseudodithiobiurete addieren sehr glatt Methyljodid und geben mit diesem wohlkristallisierte und leicht zu reinigende Produkte. Die Alkylradikale sind in diesen Additionsprodukten an Schwefel gebunden und nicht an Stickstoff. Mit Phenylhydrazin erhielt Verf. statt Triazol-derivate Diphenylthiosemicarbazid. (*Amer. Chem. Journ.* 1903. 30, 167.)  $\gamma$

### Über die Einwirkung von Alkoholen auf gemischte Anhydride.

Von Robert Kahn.

Bei den untersuchten gemischten Anhydriden kam als eine Komponente in allen Fällen Benzoesäure zur Anwendung. Die Anhydride wurden durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz der anderen Komponente in ätherischer Suspension dargestellt. Die Reaktion geht bei Zimmertemperatur vor sich und liefert bei genügend langem Schütteln befriedigende Resultate. Es wurden vorläufig folgende Anhydride der Einwirkung von Alkohol unterworfen: 1. Benzoesäure-*p*-Nitrobenzoesäureanhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , als Beispiel eines Anhydrides zweier Säuren von erheblich verschiedener Stärke. Das Anhydrid wurde durch Alkohol in *p*-Nitrobenzoesäureester und Benzoesäure zerlegt. 2. Das schon von Gerhardt beschriebene Benzoesäure-Cuminsäureanhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , als Beispiel eines Anhydrides zweier Säuren von wenig verschiedener Stärke. Bei der Einwirkung von Alkohol wurden alle vier möglichen Produkte (Benzoesäure, Cuminsäure, Benzoesäureester, Cuminsäureester) in erheblicher Menge erhalten. 3. Das dem Benzoesäure-Cuminsäureanhydrid isomere Benzoesäure-Mesitylcarbonsäureanhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , als Beispiel eines Anhydrides einer sterisch behinderten und einer nicht behinderten Säure. Alkohol wirkte auf dieses unter Bildung von Mesitylcarbonsäureester und Benzoesäure ein. Benzoesäureester und Mesitylcarbonsäure konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2535.)  $\delta$

### Zur Kenntnis der sogenannten Styrolnitrosite.

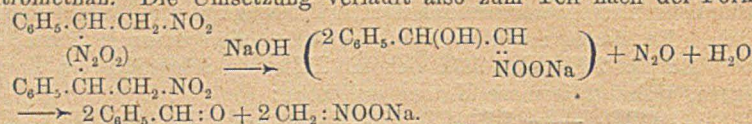
#### Über eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure.

Von H. Wieland.

Verf. hat bereits vor kurzem darauf hingewiesen<sup>11)</sup>, daß zwischen den aliphatischen Nitrositen und den gemischt-aromatischen Verbindungen, die diesen Namen tragen, ein prinzipieller Unterschied besteht. Jene enthalten neben einer Bisnitrosogruppe den Salpetrigsäurerest, sie entsprechen dem Typus:

$$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{NO} \\ (\text{N}_2\text{O}_2) \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{NO} \\ \text{C} - \text{C} \end{array}$$
 während die analogen Derivate der gemischt-aromatischen Reihe mit Sicherheit beide Stickstoffatome am Kohlenstoff gebunden enthalten. Um diesen Unterschied auch in der Benennung auszudrücken, dürfte es sich empfehlen, die Stickstoffsesquioxyd-Additionsprodukte der zweiten Art als Pseudonitrosite zu bezeichnen. Vor 8 Jahren hat E. A. Sommer<sup>12)</sup> eine Untersuchung über das Pseudonitrosit des Styrols veröffentlicht. Beim Studium eines zum Vergleiche mit seinen Produkten dargestellten Präparates fand Verf. verschiedene Widersprüche gegenüber den Beobachtungen Sommers, außerdem eine Reihe neuer Reaktionen, die den Verf. zur eingehenden Bearbeitung des Styrolpseudonitrosites veranlaßten. Unter geeigneten Bedingungen gelang es, bei der Behandlung des Pseudonitrosites mit Alkalien die Bildung von untersalpetriger Säure direkt nachzuweisen. Gibt man zu der Verbindung gewöhnliche Natronlauge, so geht sie nach und nach mit gelber Farbe in Lösung; dabei entwickelt sich

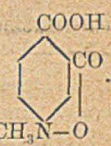
eine geringe Menge Stickoxydul, es bildet sich etwas Benzaldehyd, sowie Nitromethan. Die Umsetzung verläuft also zum Teil nach der Formel:



Als Hauptprodukt entsteht, durch Kohlensäure fällbar, eine gelbe, amorphe Säure, die sich bei 92° zersetzt. Schließlich befindet sich in der alkalischen Lösung Hyponitrit, dessen Anwesenheit sich nach dem Ansäuern durch die allmähliche Bläuung von Jodkaliumpapier verriet. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2558.)  $\delta$

### Bestimmung der Struktur der Apophyllensäure.

Von Alfred Kirpal.

Verf. weist nach, daß die Apophyllensäure ein  $\gamma$ -carboxyliertes Nikotinsäuremethylbetain ist:  Apophyllensäure ist eine außerordentlich stabile Verbindung, die tagelang mit Salpetersäure gekocht werden kann, ohne Veränderung zu erfahren. (*Monatsh. Chem.* 1903. 24, 519.)  $\delta$

### Synthesen in der Camphorgruppe mittels Magnesiumpulvers.

(Erste Mitteilung.)

Von Signe M. Malmgren.

A. Über die Einwirkung von Magnesiumpulver auf  $\alpha$ -Monobromcamphor. Wenn trockenes Magnesiumpulver auf geschmolzenen Bromcamphor (Schmelzp. 76°) bei Wasserbadtemperatur einwirkt, findet keine Reaktion statt. Wird die Temperatur auf etwa 120° gesteigert, so tritt die Reaktion äußerst heftig ein, und die Masse verteert sofort. Löst man dagegen den Bromcamphor in einem indifferenten Mittel und läßt dann das Magnesium einwirken, so kann die Reaktion je nach der Natur des Lösungsmittels und der angewandten Temperatur gemäßigt werden. In Xylollösung hat Verf. neben Camphor ein Produkt erhalten, das mit dem Oddoschen  $\beta\beta$ -Dicamphanhexan-1,4-dion, sowie mit dem von den Höchster Farbwerken im D. R. P. 94498 Dicamphendion benannten Körper identisch ist. Außer dem Camphor und dem Dicamphendion hat Verf. bei dieser Reaktion nur minimale Spuren (0,1 bis 0,3 Proz.) eines gelben Öles erhalten; es ist eine Säure. Beim Arbeiten in wasserfreier Toluollösung bei 110° hat Verf. neben 50 Proz. Camphor und 44 Proz. Dicamphendion, auch den Dicamphor in den alkoholischen Mutterlaugen des Dicamphendions nachweisen können. In wasserfreier Benzollösung tritt nach 12-stündigem Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade keine Reaktion ein. In absolutem Äther schließlich ist die Grignardsche Reaktion der Hauptvorgang. Es entsteht ein Magnesiumbromcamphor, und dieser bleibt in Lösung. Nebenbei bildet sich aber auch der Magnesiumcamphor zu etwa 40 Proz. der Summe des Bromcamphors und Magnesiums, und dieser Körper fällt zusammen mit Magnesiumbromid aus der Lösung aus. B. Vermittels der Reaktionsprodukte ausgeführte Synthesen. Die nach der Einwirkung von Magnesiumpulver auf  $\alpha$ -Monobromcamphor in absoluter Ätherlösung entstandenen Produkte besitzen ein außergewöhnliches Reaktionsvermögen. Sie lassen sich augenblicklich mit Repräsentanten der verschiedensten Körperklassen kondensieren und liefern gewöhnlich gut charakterisierte Produkte in hohen Ausbeuten. (*D. chem. Ges. Ber.* 1903. 36, 2608.)  $\delta$

### Versuche über asymmetrische Synthese.

Von Emil Fischer und Max Slimmer.

Im Gegensatz zur chemischen Synthese, welche aus optisch inaktivem Materiale stets wieder inaktive Substanzen hervorbringt, ist bekanntlich die Pflanze imstande, aus Kohlensäure und Wasser direkt optisch aktive Kohlenhydrate zu bilden. Über die Ursache dieser natürlichen asymmetrischen Synthese sind seit Pasteur verschiedene Ansichten geäußert worden. Die Verf. haben nun versucht, durch passende Abänderung der Bedingungen die Verseifung der Cyangruppe im Cyanhydrin des Helicins  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}$  zum Säureamid bzw. Carboxyl auszuführen. Das gelang durch Anwendung des Tetracetylhelicins. Dieses addiert quantitativ Blausäure und liefert ein schön kristallisierendes Cyanhydrin von

der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ . Durch vorsichtige Behandlung

mit flüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Wasser läßt sich daraus das entsprechende Amid gewinnen. Beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure wird dieses verseift, und es entsteht ein Produkt, das in erheblicher Menge *o*-Oxymandelsäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , enthält. Es ist optisch aktiv, aber das Drehungsvermögen war stets nur recht gering. Da diesem Versuche die nötige Beweiskraft fehlte, so haben die Verf. noch eine andere Reaktion zur Erzeugung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms aus der Aldehydgruppe des Helicins gewählt, nach welcher sie zu dem neuen Glykoside Glyko-*o*-oxyphenyläthylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  gelangt sind. Wird letzteres mit sehr verdünnter Säure verseift, so entsteht neben Zucker und anderen Produkten *o*-Oxyphenyläthylcarbinol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Durch Destillation im Vakuum gereinigt, zeigte dieses Produkt die relativ

<sup>10)</sup> *D. chem. Ges. Ber.* 1884. 17, 585.

<sup>11)</sup> *Lieb. Ann. Chem.* 1903. 328, 2558.

<sup>12)</sup> *D. chem. Ges. Ber.* 1895. 28, 1328; 1896. 29, 356.

hohe spezifische Drehung  $-9^{\circ} 83'$ , und da die optische Aktivität blieb, so glaubten die Verf., damit das Problem der asymmetrischen Synthese gelöst zu haben. Trotz der Richtigkeit der tatsächlichen Beobachtungen hat sich dieser Schluß bei weiterer Prüfung der Frage leider als nicht stichhaltig erwiesen. Die Verf. halten aber das Problem der asymmetrischen Synthese auf ähnlichem Wege für lösbar und setzen die Versuche fort. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2575.)  $\delta$

### Über die Derivate

#### einiger Dipeptide und ihr Verhalten gegen Pankreasfermente.

Von Emil Fischer und Peter Bergell.

Bei der nacheinander ausgeführten Spaltung des Seidenfibrins durch Salzsäure, Trypsin und Barythydrat erhielten die Verf. ein Produkt, welches nach den Eigenschaften und der Zusammensetzung der  $\beta$ -Naphthalinsulfoverbindung in die Klasse der Dipeptide gehört<sup>13)</sup>. Um die Konstitution dieses Stoffes aufzuklären, haben die Verf. versucht, ihn synthetisch zu bereiten. Sie haben das  $\beta$ -Naphthalinsulfoglycin durch Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt und mit dem Ester des aktiven *d*-Alanins kombiniert. Auf dieselbe Weise wurde das aktive  $\beta$ -Naphthalinsulfo-*d*-alanin mit Glykokoll verknüpft. Leider war keiner von diesen beiden synthetischen Körpern identisch mit dem Produkte aus Seide. — Die Beschäftigung mit den Dipeptiden hat die Verf. zu einigen Versuchen über ihr Verhalten gegen die Pankreasenzyme veranlaßt, deren Resultat einen weiteren Beweis für die nahe Verwandtschaft dieser Körper mit den natürlichen Proteinstoffen gibt. Die bisherigen Versuche, einfachere chemische Verbindungen durch Trypsin zu spalten und so den Mechanismus der Wirkung dieses Enzyms bei der Eiweißverdauung zu verfolgen, haben kein positives Resultat ergeben. Ein negatives Resultat erhielten die Verf. auch bei Versuchen, das einfachste Dipeptid, das Glycylglycin, oder die Naphthalinsulfoderivate der isomeren Dipeptide, welche aus Glykokoll und *d*-Alanin bestehen, fermentativ zu zerlegen. Aus den Beobachtungen der Verf. geht hervor, daß die Hydrolyse von Dipeptiden und ihren Derivaten durch Pankreatin von sehr verschiedenen Faktoren, d. h. von der Natur der Aminosäure, von ihrem sterischen Bau und endlich bei den Derivaten auch von der Zusammensetzung der ganzen Molekel, abhängig ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2592.)  $\delta$

Über Hydrazidine. Von Hugo Voswinckel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2483.)

Über Dimethylphenylammoniumsalze. Von S. Gadowska und H. Decker. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“ berichtet worden<sup>14)</sup>. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2487.)

Über das 3-Aminophthalimid. Von Hugo Kauffmann und Alfred Reißwenger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2494.)

Zur Geschichte der Isozimtsäure. Von Arthur Michael. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2497.)

Über 9-Nitrophenanthren und dessen Reduktionsprodukte. (Studien in der Phenanthrenreihe.) [VI. Mitteilung.] Von Julius Schmidt und Max Strobel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2508.)

Über labile und stabile Krotonlactone. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2523.)

Über die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch zweier  $\alpha$ -Oxosäuren. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2525.)

Über die Entstehung und Umwandlung der Cinnamoylameisensäure. Von E. Erlenmeyer jun. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2527.)

Über die Bildung von Estersäuren. Von Rob. Kahn. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2531.)

Über Pyridazinderivate. III. Dimethylpyridazindicarbonylsäureester. Von C. Paal und C. Koch. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2538.)

Über einige Ammoniumverbindungen. Einwirkung von Alkalien auf die Oxydihydrobasen. (14. Mitteil.) Von H. Decker. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2568.)

Über das Propenylbenzol. Antwort an Herrn Kunckell. Von August Klages. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2572.)

Die Einwirkung von Bromcyan auf Benzylecyanid. Von J. v. Braun. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2651.)

Über die Konstitution einiger Derivate des Santonins. Von L. Francesconi. Polemik gegen E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2667.)

Über eine eigenartige Isomerierscheinung. Von G. Schroeter und Hans Meerwein. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2670.)

Zur Konstitution der gemischten Azoverbindungen. I. Über das Phenylmethylpyrazolonazobenzol von L. Knorr. Von A. Eibner. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2687.)

Über Kohlenwasserstoffe der Zyklohexadienreihe. Von Arthur W. Crossley und Henry R. Le Sueur. Polemik gegen Harries und Antoni. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2692.)

Über Diketone und Tetraketone aus *p*-Amidoacetophenon. Von Carl Bülow und Ernst Nottbohm. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2695.)

Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. Von Th. Zincke.

IX. Über die Einwirkung von Brom auf Isoeugenol. Von Th. Zincke und O. Hahn. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 329, 1.)

Synthesen in der Isochinolinreihe. (2. Abhandlung.) Versuche zur Synthese des Papaverins. Von P. Fritsch. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 329, 37.)

Über die aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und *m*-Athybenzoesäure, deren Amid, Methylamid und Dimethylamid entstehenden Triphenylmethanderivate und deren Oxydationsprodukte. Von P. Fritsch. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 329, 66.)

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. Von O. Wallach. 62. Abhandlung. Über Pulenon [Trimethyl-(1,4,4)-hexanon-(5)]. Mitbearbeitet von Wilhelm Kempe. — 63. Abhandlung. I. Über die Umwandlung zyklischer Ketone in Pyrazolbasen. Mitbearbeitet von A. Steindorff. II. Über das Verhalten der Oxy-methylenverbindungen azyklischer Ketone gegen Semicarbazid. (Lieb. Ann. Chem. 1903. 329, 82, 109, 131.)

## 4. Analytische Chemie.

### Zur Methodik der Ammoniakbestimmung.

Von A. Schittenhelm.

Mit der alten Schlösing-Neubauerschen Methode der Ammoniakbestimmung werden nur annähernde Werte gefunden; diese sind zwar für den Ammoniakgehalt des Harns noch verhältnismäßig brauchbare, zu der Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Blut und Geweben ist die Methode jedoch so gut wie nicht verwendbar. Nach den Untersuchungen des Verf. ist die Krüger-Reichsche Methode eine für die Ammoniakbestimmung im Harn durchaus vollkommene, welche vor allem infolge ihrer einfachen Ausführung sich für klinische Zwecke vorzüglich eignet; sie wird am besten in folgender Weise ausgeführt: In einem Destillationskolben werden 25 ccm Harn mit 10 ccm Kalkmilch und 10 ccm säurefreiem 96-proz. Alkohol gemischt und nun mit der als Vorlage dienenden Peligotschen Röhre verbunden, welche 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure enthält und gut in Eis gekühlt ist. Der zweite Schenkel der Peligotschen Röhre ist mit der Wasserstrahlpumpe verbunden; die Destillation geschieht durch Erhitzen des ersten Kolbens im Wasserbade, dessen Temperatur  $43^{\circ}$  nicht überschreiten soll, unter einem Druck von 30–40 mm Quecksilber. 17 Min. nach Beginn des lebhaften Siedens ist die Destillation beendet; dann läßt man zum Schlusse durch einen am Destillationskolben angebrachten Quetschhahn 10 ccm Alkohol zu, welcher den Kolbeninhalt wieder in lebhaftes Sieden bringt und die in der Überleitungsröhre befindlichen Wassertropfen wegspült. Jetzt wird die Wasserstrahlpumpe nach vorherigem Abklemmen ihrer Verbindung mit der Peligotschen Röhre abgestellt, darauf durch den am Destillationskolben angebrachten Quetschhahn die Luft in den Kolben und in die Vorlage eingelassen und endlich der Inhalt der Peligotschen Röhre mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zurücktitriert, wobei Rosolsäure als Indikator benutzt wird. — Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Faeces stieß dagegen auf Schwierigkeiten, da dabei eine gleichmäßig verlaufende Zersetzung stickstoffhaltiger Körper stattfindet. Verf. fand, daß an der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen die angewandten Alkalien bzw. deren Hydroxylionen die Schuld tragen, er verwendet daher wie Folin zur Alkalisierung Natriumchlorid und krystallisiertes Natriumcarbonat. Die Methode gestaltet sich demnach für die Untersuchung der verschiedensten Objekte (Faeces, Blut, Harn usw.) folgendermaßen: 25 — 50 ccm des auf seinen Ammoniakgehalt zu untersuchenden Objektes, welches eventuell bei fester Konsistenz vorher mit  $\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäurelösung gut in der Reibschale verrieben und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde, werden im Destillationskolben mit etwa 10 g Natriumchlorid versetzt, und darauf wird so viel Natriumcarbonat zugesetzt, bis deutliche alkalische Reaktion vorhanden ist. Hierzu genügt meist 1 g; hierauf wird der Kolben ins Wasserbad gesetzt und mit der als Vorlage dienenden, in Eiswasser ruhenden Peligotschen Röhre, in welche vorher 10–30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure mit einigen Tropfen Rosolsäure gefüllt worden waren, verbunden. An den zweiten Schenkel der Peligotschen Röhre wird nun die Wasserpumpe angeschlossen und sofort so gut wie möglich evakuiert. Sobald das Vakuum den höchsten Grad erreicht hat, werden durch den am Kolben angebrachten Quetschhahn etwa 20 ccm Alkohol zugegeben und nun das Wasserbad auf eine Temperatur von  $43^{\circ}$  gebracht. In der Folge gibt man von 10 zu 10 Min. 15–20 ccm Alkohol auf dieselbe Weise zu, eventuell auch noch 10 bis 15 ccm Wasser, falls die Flüssigkeit zu rasch eindampft. Zum Schlusse werden zur Verjagung der Wassertropfen in der Überleitungsröhre nochmals 10 ccm Alkohol zugegeben. Es wird nun durch einen Quetschhahn die Wasserstrahlpumpe von der Peligotschen Röhre abgeschlossen und darauf durch vorsichtiges Öffnen des an dem Kolben angebrachten Quetschhahnes die Luft langsam zum Einströmen gebracht. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 73.)  $\omega$

### Über die Bestimmung des Ammoniaks in Harnen.

Von C. Demon.

In den Kolben des Aubinschen Apparates bringt Verf. 2 g frisch geglühte Magnesia, 440 ccm destilliertes Wasser und 10 ccm Harn. Er beobachtet genau den Augenblick, wo das Sieden beginnt, und

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 1902. 26, 939.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 1903. 27, 665.

setzt dieses 45 Min. lang fort. Das Destillat wird in einem konischen Gefäße von 500 ccm aufgefangen, welches 15 ccm  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure enthält, die mit 100 ccm destilliertem Wasser und 10 Tropfen Lackmuskintur versetzt sind. Das entstandene Ammoniak wird mittels  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge durch Differenz bestimmt. Man löst dann den Kolben ab und bringt durch Zusatz von Wasser die rückständige Flüssigkeit auf das anfängliche Volumen wieder. Man schreitet zu einer zweiten Destillation von 45 Min., indem man das Produkt in 15 ccm  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure auffängt, wie es oben angegeben ist. Das aufgefangene Ammoniak wird in derselben Weise wie vorher titriert. Der Unterschied der in den beiden Versuchen erhaltenen Zahlen ergibt die Zahl für das vorhergebildete Ammoniak, d. h. welches einzig und allein den Ammoniumsalzen entspricht. — Wie Verf. gefunden hat, nimmt bei Zusatz von Natriumfluorid zu dem Harn das ursprünglich in diesem enthaltene Ammoniak bei längerem Stehen nicht zu. Das ohne Zusatz von Natriumfluorid nach 24-stünd. Stehen des Harnes mehr gefundene Ammoniak geht aus der Zersetzung des Harnstoffs durch diastatische Wirkung von urophagen Mikroben hervor. (*Journ. Pharm. Chim.* 1903. 6. Sér. 18, 289.)  $\gamma$

### Über die Bestimmung freier Phosphorsäure und die Menge derselben in Superphosphaten.

Von A. Herzfelder.

Verf. hat die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphaten geprüft und gefunden, daß sie falsche Resultate geben; er hat daher ein schnell und exakt ausführbares Verfahren beschrieben, welches 1. auf der leichten Löslichkeit der freien Phosphorsäure in Äther beruht, während in diesem die phosphorsauren Salze unlöslich sind, und 2. darauf, daß das Monosalz der Phosphorsäure sich gegen Methylorange neutral verhält, während das Disalz basisch reagiert, weil es auch in reinem Zustande etwas dissoziiert ist. Die Methode ist die folgende: 1 g des gut zerkleinerten Materials extrahiert man nach Soxhlet mit wasserfreiem Äther während 10 Std. Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand dreimal in je 20 ccm Wasser aufgenommen und durch ein quantitatives Filter filtriert. Zum Nachspülen und Auswaschen des Filters verwendet man mit Methylorange ganz schwach gefärbtes Wasser und wäscht, solange noch Rotfärbung wahrnehmbar ist. Das Filtrat wird mit Normallauge titriert. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter multipliziert mit 7,1 ergibt direkt die Prozente der gefundenen freien Säure. Falls die Menge der verbrauchten Lauge 0,5 ccm nicht erreicht, so daß also weniger als 3,55 Proz. freie Phosphorsäure gefunden wird, ist es ratsam, die Bestimmung mit einer größeren Probe zu wiederholen. Zur Kontrolle, ob sich nur freie und keine gebundene Phosphorsäure gelöst hat, dient die Weitertitration mit Phenolphthalein, bis die rote Farbe nach 2—3-maligem Umschwenken bestehen bleibt. War nur freie Säure in Lösung, so beträgt der eventuelle Unterschied der zwei Titrationen höchstens 0,05 ccm. Die Bestimmungen in 15 Superphosphaten nach den verschiedenen Methoden zeigen, daß die alkoholische Lösung weder zur titrimetrischen, noch zur gewichtsanalytischen Bestimmung der freien Phosphorsäure geeignet ist. Dagegen glaubt Verf. auf Grund seiner Untersuchungen annehmen zu dürfen, daß die ätherische Lösung neben freier Phosphorsäure fremde Bestandteile nur in Spuren enthält, und daß die Äthermethode exakter und richtiger als die bisher gebräuchlichen Methoden ist. Die weiteren Untersuchungen des Verf. zeigen, daß deutsche und ungarische Superphosphate viel reicher an freier Phosphorsäure sind als französische und englische; er ist der Meinung, daß es angezeigt wäre, den Maximalgehalt der freien Phosphorsäure in Superphosphaten zu beschränken und ihn bei Verkäufen ebenso zu garantieren wie die wasserlösliche Phosphorsäure. (*Landw. Versuchsstat.* 1903. 58, 471.)  $\omega$

### Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat.

Von F. W. Küster und Max Grütters.

Vor einer Reihe von Jahren hat Carnot eine auf der Schwerlöslichkeit des Kaliumwismutthiosulfates,  $K_3Bi(S_2O_3)_3$ , gegründete Kaliumbestimmungsmethode ausgearbeitet und mit der Angabe veröffentlicht, daß sehr gute Resultate damit erhalten würden<sup>15)</sup>. Die Verf. haben nun die gänzliche Unbrauchbarkeit der Methode experimentell nachgewiesen, indem sie nach dem Grunde für die Fehler der sich als unzuverlässig erweisenden Resultate suchten. Namentlich üben Änderung der Konzentration und des erforderlichen Alkoholzusatzes einen merklichen Einfluß aus. Selbst bei vollständig gleichen Parallelversuchen sind die Resultate stark verschieden. Der Niederschlag hat eine ungleichmäßige, von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängige Zusammensetzung. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1903. 36, 325.)  $\delta$

### Eine empfindliche biologische Prüfung auf Arsen.

Von A. E. Bell.

Man hat beobachtet, daß gewisse Schimmelpilze, besonders *Penicillium brevicaulis*, das Vermögen besitzen, den wohlbekannten Geruch nach Knoblauch zu entwickeln, wenn sie auf Substanzen wachsen, die selbst eine winzige Spur von Arsen enthalten. Diese Erscheinung kann vor-

teilhaft für die Prüfung auf ganz geringe Spuren von Arsen verwendet werden. Die Methode hierfür ist folgende: Man kocht eine gesunde Kartoffel, schneidet sie danach in Scheiben und bringt diese mit der auf Arsen zu prüfenden Substanz, z. B. gemahlenes Malz, in eine Petrischale. Das Malz wird auf die Scheiben aufgestreut. Danach wird  $\frac{1}{2}$  Std. lang bei 110° C. sterilisiert, um alle zufällig vorhandenen Luftorganismen zu zerstören. Nach dem Erkalten wird  $\frac{1}{2}$  ccm vorher sterilisiertes Wasser, welches Sporen des *Penicillium brevicaulis* enthält, über jede Scheibe gegossen. Es wird nun alles 24 Std. lang auf einer Temperatur von 37° C. gehalten, worauf nach Öffnung der Schale der Knoblauchgeruch deutlich wahrnehmbar ist, sobald Arsen im Malz vorhanden war. So läßt sich Arsen in Tapete, Wein, Bier, Gas usw. nachweisen. (*Pharm. Journ.* 1903. 4. Ser. 17, 484.)  $\gamma$

### Die volumetrische

### Bestimmung von Quecksilber und Cyanwasserstoffsäure.

Von Launcelot W. Andrews.

Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und von Cyaniden. Für diese Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich: a)  $\frac{n}{10}$ -Salzsäurelösung und  $\frac{n}{10}$ -Kali- oder Natronlauge; b) eine fast gesättigte Quecksilberchloridlösung, welche etwa 40 g reines krystallisiertes Salz in 1 l enthält, die genaue Stärke dieser Lösung braucht nicht bekannt zu sein; c) eine gesättigte wässrige Lösung von reinem *p*-Nitrophenol. Um die Cyanwasserstoffsäure oder ein einfaches Cyanid zu bestimmen, verdünnt man die Lösung, bis sie nicht mehr als etwa 1 Proz. Cyanwasserstoffsäure enthält, und gibt 2 Tropfen der Nitrophenollösung hinzu. Falls diese eine gelbe Farbe erteilt, gibt man  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zu, bis die Farbe gerade verschwunden ist; wenn sie farblos ist, gibt man  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge zu, bis die Lösung ein sehr blaßes Gelb zeigt. Jetzt setzt man einen Überschuß der Quecksilberchloridlösung (gewöhnlich 15 oder 20 ccm) hinzu, rührt um und läßt 1 Std. bei Lufttemperatur stehen. Hierauf wird mit Kalilauge die frei gewordene Salzsäure titriert, und die verbrauchten ccm werden auf Cyanwasserstoffsäure berechnet. Die Umsetzung zwischen Quecksilberchlorid und Cyanwasserstoffsäure erfolgt nach der Gleichung:  $HgCl_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HCl$ . — Bestimmung von Quecksilber. Außer den obengenannten Lösungen braucht man zu dieser Bestimmung nur noch eine nahezu normale Lösung von Cyanwasserstoffsäure, die neutral gegen Nitrophenol ist. Eine solche Lösung erhält man in folgender Weise: Man löst 60—80 g vom besten käuflichen Kaliumcyanid in 0,5 l Wasser, gibt etwa 5 g Baryumchlorid in gesättigter Lösung hinzu und filtriert. Zu dem Filtrate gibt man etwa 10 ccm der obigen Nitrophenollösung und danach verdünnte Schwefelsäure, bis die gelbe Farbe blaß geworden ist. Die Neutralisation wird mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure bewirkt. Schließlich füllt man auf 1 l auf. Die Lösung soll etwa 27 g Cyanwasserstoffsäure enthalten und farblos sein. Das zu bestimmende Quecksilber muß als Quecksilberchlorid (oder -bromid?) zugegen sein. Ist es als Nitrat vorhanden, so wird ein Überschuß von Natriumchlorid hinzugegeben. Organische Säuren müssen abwesend sein. Zunächst hat man durch Zusatz von Nitrophenol und Salzsäure neutral zu machen, bis die gelbe Farbe gerade am Verschwinden ist. Zu der Lösung wird nun ein Überschuß von neutraler Cyanwasserstoffsäurelösung hinzugegeben und das Gemisch nicht weniger als 1 Std. zur Vollendung der Reaktion beiseite gestellt. Die gebildete Salzsäure wird mit  $\frac{n}{10}$ - oder  $\frac{n}{100}$ -Kalilauge, je nach der Verdünnung der Quecksilberlösung, titriert, bis eine bleibende blaßgelbe Färbung sichtbar ist. Ein sehr kleiner Überschuß von Cyanwasserstoffsäure genügt, ein unnötig großer Überschuß ist zu vermeiden. (*Amer. Chem. Journ.* 1903. 30, 187.)  $\gamma$

### Über den Nachweis des „Eiweißes“ in den Harnen.

Von Em. Dufau.

Bei dem Nachweise des wirklichen Eiweißes findet sich eine häufige Fehlerquelle vor, die niemals genügend betont worden ist; es ist die fast beständige Anwesenheit der verschiedenen eiweißartigen Stoffe im Harn, welche seit langem unter der einzigen und ungenauen Bezeichnung „Harnmucin“ zusammengefaßt worden sind. Verf. weist nach, daß diese Substanzen eine gewisse Anzahl gemeinsamer Eigenschaften besitzen, die sie bei der Erklärung der Reaktionen sehr störend machen, welche zur Charakterisierung des eigentlichen Eiweißes dienen. Die in der Kälte durch Essigsäure fallbaren Harn-Eiweißstoffe (Pseudomucine, Nucleoalbumine usw.) stellen eine der bedenklichsten Fehlerquellen beim Nachweise des eigentlichen Eiweißes dar, sei es nun, daß man bei Gegenwart von Essigsäure oder Trichloressigsäure Wärme anwendet, oder daß man von den Reagentien von Esbach, Tanret, Hofmeister (Essigsäure-Ferrocyanwasserstoffsäure), Mehu (Essigsäure-Phenol), Bureau (Phenolschwefelsäure und Sulfosalicylsäure), Spiegler (Sublimat und Weinsäure), Jolles (Bernsteinsäure und Sublimat) oder Amman (Bernsteinsäure, Essigsäure und Sublimat) Gebrauch macht. (*Journ. Pharm. Chim.* 1903. 6. Sér. 18, 253.)  $\gamma$

Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Entgegnung an die Herren Karl Daniel und Hans Leberle. Nach Versuchen von A. Gutbier und C. Trenkner. Mitgeteilt von A. Gutbier. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1903. 36, 302.)

<sup>15)</sup> *Compt. rend.* 1878. 86, 480.



## 5. Nahrungsmittelchemie.

### Zur Frage des Talgwerdens der Butter unter Einfluß des Lichtes.

Von A. Lidow.

Verf. teilt die Resultate einer Arbeit von Dshors mit. Butter wurde einer künstlichen Belichtung von Auerbrennern, elektrischem Lichte und dem violetten Lichte der Flammen von Schwefelkohlenstoffdampf in Stickoxyd ausgesetzt. Die Bestimmung der Säure-, Verseifungs-, Jod-, Reichert-Meißlschen und der Acetylzahl vor und nach der Belichtung ergab, daß nur die Acetylzahl von 50 auf 87 gestiegen war, die Reichert-Meißlsche Zahl hatte sich gar nicht und die Jodzahl nur unbedeutend verändert. Das Aussehen und der Geschmack der Butter hatten sich deutlich verändert; die Farbe war von gelb in weiß übergegangen, und die Butter hatte den Geschmack und Geruch von Talg angenommen. Da die Versuche im geschlossenen Gefäße vorgenommen wurden, kann an eine Oxydation durch Luftsauerstoff nicht gedacht werden, dagegen aber könnte die Butter geringe Mengen Oxy-säuren enthalten, deren Carboxyl an Glycerin gebunden ist; der Wasserstoff der Alkoholgruppe sei ersetzt durch einen alkoholischen oder alkoholähnlichen Körper. Unter dem Einflusse des Lichtes ginge eine Zersetzung dieses ätherartigen Körpers unter Bildung einer Oxy-säure vor sich, gemeinsam mit einer molekularen Umlagerung. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 151.)

### Zur Teeuntersuchung.

Von A. Pellens.

Ein Anzahl guter, zweifellos echter Teesorten ergab folgende Durchschnittszahlen: Feuchtigkeit 4,6, Gerbstoff 7,77, wässriges Extrakt 39,84, Asche 5,11 (davon in Wasser löslich 3,16), Thein 2,35, Fett, Wachs, Chlorophyll 0,40 Proz. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 605.) s

### Über den

### Gehalt des Malzes an löslichem und koagulierbarem Stickstoff.

Von K. Dinklage.

Durch die vorliegende Arbeit sollte der Frage näher getreten werden, ob und wie weit der Gehalt an löslichem und koagulierbarem Stickstoff zur Wertbestimmung des Malzes herangezogen werden kann. Zu diesem Zwecke wurde von 24 Malzen der Gesamtstickstoff bestimmt und in einem kalt bereiteten wässrigen Auszuge der lösliche, sowie der durch Kochen koagulierbare Stickstoff festgestellt. Der Gesamtstickstoff des Malzes bewegte sich zwischen 1,5 und 1,9 Proz. der Trockensubstanz. Bei normalen Malzen war mit dem Steigen und Fallen des Gehaltes an löslichem Stickstoff auch eine Zunahme und Abnahme des koagulierbaren zu konstatieren. Ferner zeigt ein Malz von hohem Gesamteiweißgehalte durchaus nicht immer auch einen hohen Gehalt an löslichem Eiweiß. Die Pilsener Malze waren sowohl an löslichem, als auch an koagulierbarem Stickstoff bzw. Eiweiß reicher als die Wiener und diese wieder reicher als die Münchener. Bei solchen dunklen Malzen (von Münchener Charakter), deren Laboratoriumswürzen beim Kochen einen schlechten Bruch gaben, steht sowohl löslicher wie koagulierbarer Stickstoff im Mittelwerte weit unter dem normalen, doch ist die Differenz bei letzterem bedeutend größer. Die dunklen normalen Malze gaben im Mittel 0,103 Proz. koagulierbaren löslichen Stickstoff, während sich dieser bei den anormalen im Mittel nur auf 0,091 Proz. beläuft. Daraus läßt sich folgern, daß ein dunkles Malz, welches eine Würze mit gutem Bruch geben soll, eine bestimmte nach unten hin begrenzte Menge koagulierbaren Eiweißes aufweisen muß. (Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 585.) o

## 6. Agrikulturchemie.

### Über das Verhalten der Phosphorsäure in den Böden gegen verschiedene organische Säuren.

Von G. Daikuhara.

Verf. benutzte japanische Böden, welche mit verschiedenen Mengen von Phosphorsäure 3 Jahre lang gedüngt waren. Jede Bodenprobe erhielt außerdem 112,5 kg Stickstoff in Form von Ammoniumchlorid und 93,75 kg Kali als Kaliumcarbonat auf 1 ha. Die Extraktion der Phosphorsäure geschah nach B. Dyers Methode mit 1-proz. Säurelösungen (Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure). Als die schwächste Säure erwies sich Essigsäure, als die stärkste die Oxalsäure. In einigen Fällen zog jedoch die Weinsäure mehr aus als die Oxalsäure. Auch bei der Extraktion von Böden mit organischen Säuren verschiedener Stärke erwies sich das Extraktionsvermögen der Oxalsäure für Phosphorsäure im Boden am stärksten, danach kam die Zitronensäure und Weinsäure, zuletzt die Essigsäure. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 505.) 7

### Tabakdüngungsversuche.

Von Max Lehmann.

Die Versuche wurden in der kaiserl. landwirtschaftlichen Zentral-Versuchsstation von Japan in Nishigahara angestellt. Die Tabakpflanzen zeigten bei diesen Versuchen in erster Linie ein Bedürfnis an Stickstoff, in zweiter an Kali und dann an Phosphorsäure. Während den Stickstoff alle Teile der Pflanze gleich nötig gebrauchen, scheint das Kali hauptsächlich

den Blättern und Wurzeln, die Phosphorsäure mehr den Stämmen zugute zu kommen. Der Bedarf an Kali trat besonders in der ersten Zeit nach der Verpflanzung stark hervor. Während für die erste Entwicklung der Pflanzen eine Kalkung des Bodens sehr dienlich ist, scheint sie auf das spätere Wachstum keinen großen Einfluß zu haben. Trotzdem wird es ratsam sein, den Kalkvorrat im Boden sich nicht erschöpfen zu lassen, weil die Pflanzen den Angriffen von Krankheiten und anderen Schädigungen um so besseren Widerstand entgegenzusetzen können, je kräftiger sie sich von vornherein entwickeln. Von den Stickstoffdüngern erwies sich Chilisalpeter als der beste, doch wirkten auch schwefelsaures Ammonium und Blutmehl befriedigend. Das letztere scheint besonders die Glimmfähigkeit günstig zu beeinflussen. Am vorteilhaftesten unter den Kalidüngern ist entschieden das Martellin gewesen, darauf folgten Holzasche, salpetersaures und kohlen-saures Kalium. Die Gruppe der organischen Düngemittel lehrt, daß Rapskuchen sehr wohl durch den viel billigeren Sojabohnenkuchen verdrängt werden kann, selbst wenn mit Rapskuchen ein viel besseres Resultat als bei diesen Versuchen erzielt wird. Der Rapskuchen ist ein in Japan sehr hoch geschätztes Tabakdüngemittel, das aber wegen seiner Kostspieligkeit nicht in großem Umfange angewendet werden kann. Sojabohnenkuchen würden daher einen sehr willkommenen Ersatz für Rapskuchen bieten. Chloride und Sulfate eignen sich nicht zur Düngung von Tabak, weil sie seine Glimmfähigkeit herabsetzen oder ganz vernichten. Kohlen-saures Kalium und Martellin wirken günstig auf die Glimmfähigkeit des Tabaks ein. Es ist nicht vorteilhaft, übermäßig stark zu düngen, weil dadurch der Wassergehalt der Blätter erhöht und eine stärkere Entwicklung der Wurzeln und Stämme zu Ungunsten der Blätter verursacht wird. Das Perchlorat ist kein Gift für den Tabak, wenn es nicht in zu großen Mengen zugegen ist. Es wirkt auf die Entwicklung der Blätter, vor allem aber auf diejenige der Wurzeln günstig ein. Die Versuche werden in den nächsten Jahren wiederholt werden. (Landw. Versuchsstat. 1903. 58, 439.) w

### Über die

### physiologische Wirkung des Chlorrybidiums auf Phanerogamen.

Von Oskar Loew.

Versuche mit Buchweizen hatten dem Verf. früher gezeigt, daß eine physiologische Vertretung von Kalium durch das ihm so nahe stehende Rubidium nicht möglich ist. Pathologische Effekte beim Buchweizen einerseits, günstige bei Hefe und Schimmel andererseits veranlaßten den Verf., die Versuche mit Phanerogamen in modifizierter Form wieder aufzunehmen. Bei Topfkulturen von Brassica chinensis, die entweder 10 mg oder 50 mg Rubidiumchlorid auf 1 kg Boden neben 1 g Kaliumnitrat, 0,5 g Ammoniumsulfat und 0,5 g Monokaliumphosphat erhielten, war eine stimulierende Wirkung des Rubidiumchlorids zweifellos, doch war diese bei Erhöhung von 10 mg auf 50 mg für 1 kg Boden nicht vermehrt worden, die Pflanzenmasse war im Gegenteil in letzterem Falle etwas kleiner als im ersten. Auch bei Versuchen mit Gerste und Spinacea oleracea hatte eine anregende Wirkung des Rubidiumchlorids stattgefunden, was wohl von großem theoretischen Interesse ist. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 461.) 7

### Untersuchungen über den Einfluß des Erhitzens auf die Löslichkeit stickstoffhaltiger Futterbestandteile in Pepsin-Salzsäure.

Von J. Volhard.

Im Anschluß an die früheren Arbeiten über die Einwirkung höherer Temperaturen auf die Verdaulichkeit des Proteins in Futtermitteln erschien eine eingehende Untersuchung über die Einwirkung des Erhitzens auf die Löslichkeit stickstoffhaltiger Bestandteile in Pepsin-Salzsäure und damit auf ihre Verdaulichkeit angezeigt, zumal wenn die Untersuchung auf eine Reihe typischer Futtermittel ausgedehnt wurde. Aus den Untersuchungen ergibt sich kurz folgendes: Der Verdauungskoeffizient des Proteins in den Futtermitteln sinkt kontinuierlich, je höher die Temperatur ist, bei der das Futtermittel getrocknet wird. Wird jedoch das Futtermittel bei einer Temperatur getrocknet, welche 60° nicht überschreitet, so ist die Abnahme der Verdaulichkeit nur unwesentlich. Eine Abnahme des Verdauungskoeffizienten durch Trocknen findet auch bei solchen Futtermitteln statt, welche, wie getrocknete Biertreber und getrocknete Schlempe, schon bei der Herstellung auf höhere Temperaturen erhitzt worden sind. (Landw. Versuchsstat. 1903. 58, 433.) w

### Fütterungsversuche mit den bei dem Steffenschen Zuckergewinnungs-Verfahren entstehenden Zuckerschnitzeln.

Von J. Hansen.

Aus den angestellten Fütterungsversuchen geht hervor, daß die Zuckerschnitzel nach Steffens Verfahren ein von den Tieren gern aufgenommenes und gut bekömmliches Futtermittel bilden. Der Nährwirkung nach sind die Zuckerschnitzel mindestens gleichzustellen einer ebenso großen Nährstoffmenge von Zucker in Form von Rohzucker bzw. Melasse neben Trockenschnitzeln, vielleicht wirken sie noch etwas günstiger auf den Fettgehalt der Milch ein als der Rohzucker. In diätetischer Beziehung sind die Zuckerschnitzel der Melasse weit überlegen. Sie können unbedenklich auch an Jungvieh gegeben werden. Ausgewachsene Tiere, namentlich Zuchtvieh, können größere Zucker-

mengen in Form von Zuckerschnitzeln erhalten als in Form von Melasse. Die Zuckerschnitzel stellen eine leicht handliche und leicht verteilbare Art eines stark zuckerhaltigen Futters dar. Der Landwirt kann es preiswert erwerben, und er ist vor Übervorteilungen und Fälschungen unbedingt sicher. Die Zuckerschnitzel haben einen höheren Wert als die Diffusionsschnitzel. (Landw. Jahrb. 1903. 32, 3.)  $\omega$

### Vergleichende Fütterungsversuche mit Palmkernkuchen und mit Sheanußkuchen.

Von M. Ripper.

Die Preßkuchen der Sheanuß wurden in den letzten Jahren von Georg Schicht in Außig als Kraftfuttermittel in den Handel gebracht, doch waren über den Wert des neuen Materials die Ansichten sehr geteilt, so daß es Verf. für sehr angezeigt hielt, Fütterungsversuche mit Milchkühen anzustellen; als Vergleichsfuttermittel wurden Palmkernkuchen verwendet. Die Versuche verliefen ohne jegliche Störung, und es konnte bei keinem der 8 Versuche während oder nach der Sheanuß-Fütterung eine Änderung im Allgemeinbefinden, geschweige denn irgend eine Vergiftungserscheinung beobachtet werden. Ebenso wurde in der Milchproduktion ein Unterschied zwischen Palmkern- und Sheanuß-Fütterung nicht festgestellt. Demnach ist unter den betr. Versuchsbedingungen der Sheanußkuchen dem Palmkernkuchen als Kraftfuttermittel für Milchkühe gleichwertig; ferner ergibt sich, daß die Sheanuß bei Verfütterung an Milchkühe in Mengen von 1,50 kg auf 500 kg Körpergewicht und Tag keinerlei gesundheitsschädliche Wirkungen ausübt, und daß ihre Verdaulichkeit der des Palmkernkuchens ähnlich sein muß und unmöglich so gering sein kann, wie die künstliche Verdauung vermuten läßt. (Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. 1903. 6, 620.)  $\omega$

Über die Ausnutzung von Roggen- und Weizenkleie von verschiedenem Ausmahlungsgrade. Von A. Köhler. (Landw. Versuchsstat. 1903. 58, 415.)

Der Erntequotient. Von Oskar Loew. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 459.)

Über die anregende Wirkung von Mangan auf Reis. Von M. Nagaoka. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 467.)

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

Über den Einfluß verschiedener Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia auf die Entwicklung von Phaseolus. Von G. Daikuhara. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 501.)

## 7. Pharmazie. Pharmakognosie. •

### Über Borneyal.

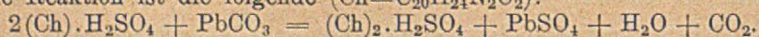
Von P. Siedler.

Der im ätherischen Baldrianöle vorkommende Borneol-Isovaleriansäureester soll in erster Linie Träger der sedativen Wirkung dieses Öles sein. Die Firma J. D. Riedel-Berlin stellt den Ester technisch her und bringt ihn unter dem geschützten Namen Borneyal in den Verkehr. Borneyal ist eine wasserhelle, aromatisch und zugleich schwach nach Baldrian riechende und schmeckende Flüssigkeit, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich, in Wasser unlöslich. Es hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_9H_9O$  und siedet bei etwa 255°. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 772.)  $s$

### Prüfung des Chininbisulfates nach den Methoden von Körner und Hesse.

Von P. Biginelli.

Um die von Körner und Hesse für die Ermittlung der Reinheit des Chininsulfates vorgeschlagenen Prüfungsmethoden auf andere Chininsalze anzuwenden, wird zuerst das betreffende Salz durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumsulfat in basisches Chininsulfat verwandelt. Da bei diesem Verfahren sich durch doppelte Umsetzung ein Alkalisalz bildet (z. B. Chlornatrium bei Chininchlorhydrat), welches die Löslichkeit des gebildeten Chininsulfates verändert, so führt unvermeidlich die Methode zu fehlerhaften Ergebnissen, wie Verf. durch geeignete Versuche bestätigt. Bei der Prüfung des Chininbisulfates wird jede Fehlerquelle vermieden, wenn man seine Lösung mit Bleicarbonat behandelt. Die Reaktion ist die folgende ( $Ch = C_{20}H_{24}N_2O_2$ ):



Da die Menge des als Chinin betrachteten, in 2 g Chininsulfat enthaltenen Alkaloids 1,657 g ist und diese Menge 2,162 g entwässertem Chininbisulfat entspricht, so verfährt man praktisch, wie folgt: Man wägt  $2,162 \times \frac{100}{100-a}$  g Chininbisulfat ab, mischt es in einem Mörser mit 1,5 g reinem Bleicarbonat und 20 ccm destilliertem Wasser durch; nachdem die Reaktion beendet ist, wird die Prüfung an 5 ccm des Filtrates mit Ammoniak nach der Vorschrift von Körner angestellt. Für die Prüfung nach Hesse wird nur die Hälfte des angegebenen Gewichtes an Chininbisulfat angewendet. In der gegebenen Formel stellt der Buchstabe a die Menge des in dem Chininsulfate enthaltenen Wassers dar. (Boll. chim. farm. 1903. 42, 209.)  $\zeta$

## Die Samen von Barringtonia speciosa.

Von H. v. d. Drießen-Marrew.

Barringtonia speciosa ist ein massiger, dichtbelaubter Baum Indiens. Die Frucht ist eine vierkantige, saftlose Beere. Die Samen sind eiförmig, braun, ungefähr 6 cm lang und bis 4 cm breit. Sie enthalten ein gelb gefärbtes, fettes Öl von 0,918 spez. Gewicht bei 20°. Es ist in Äther, Petroleumäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff gut löslich, hat die Säurezahl 86,9, die Verseifungszahl 172,63, die Jodzahl 134,1, die Hehnersche Zahl 95,7 und die Reichert-Meißlsche Zahl 2,09. Die in Wasser unlöslichen Fettsäuren des Öles bestehen aus Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Der Ätherauszug hinterläßt beim Verdampfen einen in Wasser löslichen Teil — Gallussäure — und einen in Wasser unlöslichen Teil — Barringtogenin. Das Barringtogenin,  $C_{15}H_{24}O_3$ , krystallisiert aus einer Mischung von Alkohol, Essigäther und wenig Wasser in bei 179° schmelzenden Nadeln. Es enthält drei Hydroxylgruppen und ist kein Glykosid. Der Alkohol hinterließ beim Abdestillieren usw. einen saponinartigen Körper — Barringtonin. Das Barringtonin,  $C_{18}H_{28}O_{10}$ , ist ein weißes, amorphes Pulver. Es wird durch verdünnte Mineralsäuren gespalten, wobei ein flüchtiger, aromatisch riechender Körper, eine in Wasser unlösliche Substanz — Barringtogenin,  $C_{10}H_{16}O_3$  — und ein linksdrehender Zucker entstehen. Die bei 105° getrockneten Samen gaben 2,9 Proz. fettes Öl, 0,54 Proz. Gallussäure, 1,08 Proz. Barringtogenin und 3,27 Proz. Barringtonin. Letzteres ist ein starkes Fischgift. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 423, 435.)  $s$

## Entstehung und Verteilung des Camphors im Camphorbaume.

Von Homi Shirasawa.

Über die Entstehung des Camphoröles im Camphorbaume ist Verf. zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Bei Cinnamomum camphora entstehen die Ölzellen schon früh, unmittelbar hinter dem Vegetationspunkte. 2. Bei jüngeren Pflanzenorganen ist der Inhalt der Ölzelle „ätherisches Öl“. 3. Dieses Öl bildet sich in der von Tschirch benannten „resinogenen Schicht“, wie bei den anderen Laurineen-Pflanzen, und diese resinogene Masse bleibt sehr lange Zeit in der Zelle erhalten. 4. In den jüngeren Pflanzenorganen durchtränkt das Öl die resinogene Masse. Im tropfenförmigen Zustande kommt es sehr selten vor. 5. Bei den in tropischen Gegenden (Java) gewachsenen Pflanzen hat das Öl bzw. die resinogene Masse eine dichtere Konsistenz, und seine Menge ist größer als bei den im Treibhause (Bern und München) gezüchteten Exemplaren. 6. In Blättern kommt das Sekret oft in beutelförmigen Häutchen vor (bei der Untersuchung von frischem Material). 7. Bei den älteren Blättern tritt das Öl reichlicher als in jüngeren Blättern auf. 8. Im alten Holze nimmt das Öl eine orangefarbene Färbung an; dieses Öl geht später (durch Sauerstoffaufnahme?) in das farblose Öl über. Aus diesem bildet sich der krystallinische Camphor. 9. Dieser Umwandlungsprozeß geht erst nach einigen Jahren vor sich, jedenfalls erst lange nach dem Abschluß der Ölbildung in der Ölzelle. So ist im alten Holze die relative Menge von farblosem Öle und Krystallen bedeutend größer als die von gelbem Öl; dagegen übertrifft im jungen Holze die Menge des letzteren die des ersteren. 10. Die Ölzellen, welche zwischen dem Parenchym liegen, enthalten mehr farbloses Öl und Krystalle als die in anderen Geweben. 11. Wenn sich bei alten Stämmen Camphormassen in Höhlungen und Spalten des Holzes finden, so können sie dorthin nur aus den Ölzellen durch Sublimation gelangt sein. Sie befinden sich also an sekundärer Lagerstätte. 12. Durch die jetzt übliche Methode der Camphorgewinnung ist es kaum möglich, das gelbe Öl aus dem Holze zu erhalten, wenn gleich das farblose Öl und die Krystalle leicht destilliert werden können. Ferner gibt Verf. noch die Verteilung der Ölzellen im Camphorbaume in botanischer Hinsicht näher an. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 373.)  $\gamma$

Giftwirkung von Rhus Toxicodendron. Von H. Haupt. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 614.)

Beitrag zur Prüfung des Oleum Gynocardiae. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 627.)

Untersuchung über Naftalan. Von L. Spiegel und E. Auerbach. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 654.)

Kreosotal-Emulsionen. Von G. Georgi. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 755.)

Zur Prüfung der Carbonsäure. Von Sigwalt. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 773.)

Über einige Gewürze der französischen Kolonien (Sternanis, Zimt, Kardamom, Curcuma, Ingwer, Gewürznelke). Von Balland. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 248.)

Über einige Gewürze der französischen Kolonien (Muskat, Piment, Pfeffer, Vanille). Von Balland. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 294.)

## 8. Physiologische, medizinische Chemie.

### Das chemische Werkzeug der Zelle.

Von Sigval Schmidt-Nielsen.

Die von Hofmeister vertretene Auffassung, wonach verschiedene gleichzeitig wirkende Enzyme in einer Zelle durch kolloidale Wände getrennt sein sollen, läßt sich nur schwierig mit der Ansicht vom strömenden Protoplasma in Übereinstimmung bringen. Verf. nimmt an, daß jede

Zelle nur einen enzymatischen Prozeß zurzeit ausführt. In einer Leberzelle z. B. braucht gleichzeitig nur ein Enzym als tätig angenommen zu werden; allmählich wird dieses durch die Anhäufung von gebildeten Reaktionsprodukten unwirksam werden. Dadurch werden aber die physikalischen Verhältnisse günstig für die Aktivierung eines zweiten Enzyms; wenn auch dieses nach einiger Zeit unwirksam wird, werden der Reihe nach noch andere Enzyme in Wirksamkeit gerufen. Indessen wird das zuerst gebildete Reaktionsprodukt forttransportiert sein, und das erste Enzym kann wieder in Wirksamkeit treten. In dieser Weise wird eine und dieselbe Zelle mit bestimmten Zeitintervallen sämtliche für sie eigentümliche Enzymierungen ausführen können. In einem einheitlich gebauten Organe, wie die Leber, kann man somit die Arbeit mit der Fortpflanzung einer Wellenbewegung durch ein festes Substrat vergleichen. Obgleich alle Molekeln dieselben Phasen durchlaufen, befindet sich nur eine geringe Anzahl der Molekeln gleichzeitig in demselben Schwingungszustande; so werden auch z. B. in der Leber nur gewisse Zellen gleichzeitig mit der gleichen Arbeit beschäftigt, im gleichen Enzymierungszustande sein. (Upsala läkareförenings Förhandl. 1903. 8.)

### Über die Natur des Fibrinfermentes.

Von C. A. Pekelharing und W. Huiscamp.

Vor kurzer Zeit hat Hammarsten gegen die von den Verf. verteidigte Meinung, daß sowohl das Nucleohiston, wie das andere Nucleoprotein des Thymusextraktes, mit Kalk verbunden, Fibrinferment bilden können, einige Einwände erhoben, auf welche die Verf. näher eingehen. Nach diesen Ausführungen sind sie der Ansicht, daß die Thymusnucleoproteide und gleichfalls das aus Blutplasma erhaltene selbst das Zymogen darstellen, aus welchem mit Hilfe von Kalksalzen das Fibrinferment entsteht. Während alle tatsächlichen Beobachtungen mit dieser Auffassung im Einklange sind, ist man gezwungen, mehrere neue, ausschließlich zu diesem Zwecke ersonnene und nicht auf Beobachtungen gestützte Hypothesen zu Hilfe zu nehmen, wenn man die Fermentwirkung einem unbekanntem, zufällig mit diesen Proteiden gemischtem Stoffe zuschreiben will. Ist die Auffassung der Verf. richtig, so liegt die Annahme auf der Hand, daß auch die aus anderen Organextrakten und aus Milch erhaltenen phosphorhaltigen Eiweißstoffe, deren Fähigkeit, mit Kalk Fibrinogen gerinnen zu machen, bekannt ist, als Prothrombine zu betrachten seien. Daß die Wirkung des Enzyms nicht, wie früher von einem der Verf. angenommen wurde, in einer Übertragung von Kalk besteht, infolge wovon sich das Fibrin als eine Kalkverbindung ausscheiden würde, ist von Hammarsten nachgewiesen und vom Autor der Hypothese nach eigener Prüfung zugegeben worden. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 12.)

### Über die fermentative Zersetzung der Thymusnucleinsäure durch Schimmelpilze.

Von Leonid Iwanoff.

Die schon lange bekannte Beständigkeit der Nucleine gegen die Pepsinwirkung und das vorherrschende Vorhandensein dieser Stoffe in den an Formelementen reichen Zellkernen haben zu der Voraussetzung geführt, daß sie in die Zusammensetzung des lebendigen Gerüsts eingehen, in dessen Mitte die verschiedenen Zersetzungen verlaufen. Demgemäß unterliegen die Nucleinstoffe der Zersetzung in der lebenden Zelle nicht, und z. B. beim Hungern müssen sie relativ zunehmen. Aber schon lange sind Tatsachen bekannt, welche gegen eine solche Vorstellung sprechen. Aus den Untersuchungen des Verf. ergibt sich zunächst, daß die Schimmelpilze die Nucleinsäure als Stickstoffquelle benutzen und die Nucleinsäure sehr tief zersetzen können. Die Annahme, daß die in großer Menge durch die Pilze erzeugte Oxalsäure eine Rolle dabei spiele, erwies sich nicht als richtig, denn die betreffenden Versuche ergaben, daß die Oxalsäure keine tiefe Zersetzung erzeugen kann, und daß ein anderer zersetzender Faktor vorhanden sein muß. Weitere Versuche zeigten dann, daß die Zersetzung durch das in den Pilzen erzeugte Enzym verursacht wird, und daß das nucleinspaltende Enzym mit dem proteolytischen Enzym sehr wahrscheinlich nicht identisch ist und daher den besonderen Namen „Nuclease“ verdient. — Die Bedeutung dieses neuen Enzyms ist eine sehr große, denn jede Zelle im embryonalen Zustande besitzt eine große Menge der Nucleoproteide, welche bei der Entwicklung zersetzt werden. Aus den Untersuchungen Umbers wissen wir, daß das Eiweiß der Nucleoproteide durch Pepsin oder Trypsin verdaut werden kann. Die Untersuchungen des Verf. sprechen dafür, daß der andere Komponent der Nucleoproteide, die Nucleinsäure, auch einer Zersetzung mittels eines speziellen Enzyms, Nuclease, unterliegt. Also ist es sehr wahrscheinlich, daß die Nucleoproteide durch die embryonalen Zellen aufgespeichert werden, damit sie bei weiterer Entwicklung durch Nuclease zersetzt werden. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 31.)

### Über die Verdauung einiger Eiweißkörper durch Pankreasfermente.

Von E. Fischer und E. Abderhalden.

Nach den bisherigen Untersuchungen der Verf. lag die Vermutung nahe, daß die  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure ebenso wie die gewöhnlichen Aminosäuren ein primäres Spaltungsprodukt der Proteinstoffe sei; sicher würde dieser Schluß sein, wenn es gelänge, auch bei der enzymatischen Hydrolyse der Proteinkörper Pyrrolidincarbonensäure zu gewinnen. Die

Verf. fanden nun beim Casein, daß die Verdauung durch Pankreasenzyme, auch wenn sie monatelang fortgesetzt wird, keine mit den jetzigen Methoden nachweisbare Menge von Pyrrolidincarbonensäure gibt, dagegen findet sich in der Verdauungsflüssigkeit ein polypeptidartiger Stoff, der offenbar dem Enzym gänzlich widersteht, und der beim Kochen mit Salzsäure fast ebenso große Mengen von  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure liefert wie die entsprechende Menge Casein selbst. Genau dasselbe gilt merkwürdigerweise für das Phenylalanin. Als Ferment wurde nicht das gewöhnliche käufliche Trypsin verwendet, sondern das sog. Pankreatin; die Verdauung des Caseins gestaltet sich in folgender Weise: Zuerst wird Tyrosin bemerkbar, dessen Krystallisation nach mehreren Stunden beginnt und nach 1—2 Tagen beendet ist. Langsamer erscheinen dann in der Verdauungsflüssigkeit Leucin, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure und auch die drei Diaminosäuren. Die Biuretreaktion, die anfangs sehr stark ist und im Laufe der Zeit immer schwächer wird, war nach 6 Wochen anscheinend nicht stärker, als der angewandten Menge Pankreatin entspricht. Auch nach 7-monatlicher Verdauung waren  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure in der Flüssigkeit nicht nachweisbar; sie finden sich im erwähnten polypeptidartigen Stoff. Dieser ist so leicht durch Phosphorwolframsäure fällbar, daß er leicht von den Monoaminosäuren getrennt werden konnte. Das Produkt ist kein gewöhnliches Pepton, bei seiner Hydrolyse durch kochende Salzsäure entstehen außer  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure und Phenylalanin auch die übrigen als Spaltprodukte des Caseins bekannten Monoaminosäuren: Leucin, Alanin, Glutaminsäure und Asparaginsäure. Dieselben Erscheinungen wie beim Casein haben die Verf. beim Edestin, Hämoglobin, Eieralbumin, Fibrin und Serumglobulin beobachtet. Aus den Untersuchungen der Verf. geht hervor, daß die Hydrolyse bei der tryptischen Verdauung stets nur partiell ist, und daß schließlich ein widerstandsfähiger Rest bleibt, der zwar nicht mehr Pepton, aber doch noch ein kompliziertes Polypeptid ist und alle Monoaminosäuren enthält, die bisher im Casein gefunden wurden. Da die 5 anderen, oben erwähnten Eiweißkörper sich ähnlich verhalten, so haben wir es hier wahrscheinlich mit einer ganz allgemeinen Erscheinung zu tun, dessen biologische Bedeutung sich noch nicht übersehen läßt. Bezüglich der Bildung der  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure geben die Versuche nicht die gewünschte Entscheidung; da sie bei der enzymatischen Spaltung der Eiweißkörper nicht in Freiheit gesetzt wird, so bleibt noch immer die Möglichkeit, daß sie sekundär durch die Wirkung von Säuren oder Alkali bei höherer Temperatur aus einem bisher noch unbekanntem Bestandteile der Eiweißmolekel entsteht; für wahrscheinlich halten dies die Verf. nicht. Die Versuche haben ferner gezeigt, daß auch bei den gewöhnlichen Eiweißkörpern hydrolytische Spaltprodukte auftreten, die zwischen den Peptonen und den Aminosäuren stehen. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 81.)

### Über die Bildung des Muskelsaftes durch Autolyse.

Von Sigval Schmidt-Nielsen.

Während es Vogel nicht gelungen ist, selbst bei sehr starkem Drucke aus frisch geschlachtetem Säugetierfleische Saft auszupressen, konnte Verf. aus Muskeln, die gleich nach dem Schlachten in noch vollständig kontrahierbarem Zustande in eine Kältemischung gebracht und gänzlich durchgefroren waren, etwa 30 Proz. Saft herauspressen. Als einzige Erklärung für diese Abweichung zwischen den beiden Versuchen nimmt Verf. an, daß Vogel die im Prestuche zurückgehaltenen, nicht unbedeutenden Saftmengen übersehen haben kann. Verf. kann deshalb der von Vogel vertretenen Anschauung von der Fleischsaftbildung als eine postmortale Proteolyse des Muskeleiweißes nicht beistimmen. In den gefrorenen Muskeln können keine enzymatischen Prozesse stattfinden; der Saft muß also schon während des Lebens im Muskel vorhanden sein und tritt hervor, wenn man die Zellwand durch Druck oder in anderer Weise zerreißt. (Upsala läkareförenings Förhandl. 1903. 8.)

### Rohrzucker in Pflanzen.

Von Em. Bourquelot.

Verf. hat mit Hilfe seiner Methode, d. h. durch Invertin, Rohrzucker in verschiedenen Teilen von Pflanzen nachgewiesen, so in den Wurzeln, Samen und dem Fruchtfleische. Aus den Resultaten der zahlreichen Versuche geht hervor, daß der Rohrzucker eine der verbreitetsten Verbindungen in phanerogamen Pflanzen sein muß. Bald begleitet er die Reservesubstanzen jedweder Art, bald tritt er selbst als Haupt-Reservenährmittel auf, bald endlich verhält er sich wie eine Art Nahrungsmittel, das sich im Kreislauf befindet. Entgegengesetzt zu der bisherigen Annahme ist der Rohrzucker mehr verbreitet als die Glykose selbst. Auch ist die Annahme berechtigt, daß der Rohrzucker ein notwendiger Stoff für den Stoffwechsel in den Chlorophyllpflanzen ist. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 241.)

### Über Hetralin, ein neues Hexamethylentetraminderivat.

Von R. Ledermann.

Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen erreicht das Hetralin bzw. Dioxymethylhexamethylentetramin nicht nur das Urotropin und Helmitol in ihrer Wirkung, sondern scheint sie in mancher Beziehung, so bei Behandlung gonorrhöischer Affektionen der hinteren Harnröhre,

zu übertreffen. Das Hetralin ist ein 60 Proz. Hexamethylentetramin enthaltender nadelförmiger Körper, der in heißem Wasser im Verhältnis 1:4, in kaltem 1:14 löslich ist. Er ist vollständig luftbeständig und haltbar und zersetzt sich erst bei einer Temperatur von über 160°. Das Präparat wurde in Tagesdosen von 1½—2 g (3—4 mal täglich 0,5 g) nach dem Essen gegeben und ausnahmslos vom Magen-Darmkanal und den Harnwegen gut vertragen. Das Präparat wird von der chemischen Fabrik Möller & Linsert-Hamburg hergestellt. (Nach einges. Sonderabdr. aus dem Dermatol. Zentralbl. II, 1903.)

Über die Einteilung der Gifte. Von R. Kobert. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 760.)

Die Indolbildung und Indikanausscheidung beim hungernden Kaninchen. Von Alex. Ellinger. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 44.)

Einige Versuche über das proteolytische Malzenzym. Von Philip Schidrowitz. (Journ. Federated Institutes of Brewing 1903. 9, 361.)

Über den Kalkgehalt der Milchdrüse. Von M. Toyonaga. (Bull. Coll. Agric., Tokyo Imp. Univ. 1903. 5, 455.)

## II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

### Die Steinkohlenfunde in der belgischen Campine.

Von B. Schulz-Briesen.

Zurzeit sind in der Campine etwa 50 Bohrungen niedergebracht, von denen 37 das Kohlengebirge erreichten, 7 ein negatives Ergebnis hatten und 6 noch im Niederstoßen begriffen sind. Von den negativen Versuchen sind besonders bemerkenswert diejenigen bei Kessel in der Provinz Antwerpen, die von Hoesselt und von Lanaken in der Provinz Limburg. Diese drei Aufschlüsse haben den Nachweis erbracht, daß die Linie Kessel-Lanaken aller Wahrscheinlichkeit nach die südliche Grenze des Beckens bildet, und daß die Hoffnung, daß sich das Lütticher Becken bauwürdig bis zur Campine hinziehen würde, aufgegeben werden muß. Die nördliche Grenze des Beckens ist noch nicht bestimmbar, da in den nördlichsten Bohrungen die Schichten nach Nord fortgesetzt einfallen. Die geringste Mächtigkeit des Deckgebirges betrug 403 m in der Nähe der Maas, die größte 775 m in der Provinz Antwerpen. Nach den wenigen gefundenen pflanzlichen und tierischen Fossilien ist anzunehmen, daß das Campine-Becken der westfälischen Etage angehört wie das südbelgische, westfälische, englische und nordfranzösische Becken. Die oberste Gruppe enthält Flammkohlen mit 45 Proz. flüchtigen Bestandteilen, dann folgen solche mit 25—30 Proz. und 21 Proz. Die Mächtigkeit der Flötze erreicht selten 2 m; die Längenausdehnung des Campinebeckens beträgt rund 77 km und die Breite 9—12 km. Die Kohle liegt also unter einem sehr mächtigen, schwierig und kostspielig zu durchteufenden Deckgebirge. Während sonst in den belgischen Becken die nutzbare Kohlenmächtigkeit 3 Proz. beträgt, beträgt sie hier nur 1,5 Proz. (Glückauf 1903. 39, 873.)

Die Granat-Formationen des Chillagoe-Kupferfeldes in Nord-Queensland, Australien. Von George Smith. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., New York Meet.)

Beobachtungen an den Mother Lode-Goldfeldern in Kalifornien. Von William A. Prichard. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., New York Meet.)

Die Erzlager von Sudbury, Ontario. Von Charles Dickson. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Albany Meet.)

Petroleumquellen des Rheintals. Von A. H. (Glückauf 1903. 39, 876.)

Diamant-Distrikt am Vaal-Fluß. Von Lane Carter. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 354.)

## 12. Technologie.

### Titansäure in Tonen.

Von E. Odernheimer.

Die vom Verf. untersuchten Tone sind plastische Materialien, teils Verwitterungsprodukte der älteren rheinischen Grauwacke, teils der in höheren Lagen anstehenden basaltischen Gesteine. Diese letzteren sind es, welche den Titangehalt aufweisen. Die durch die Verwitterung der Basalte gebildeten, noch zum größten Teile auf ursprünglicher Lagerstätte ruhenden Tone hatten folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		III.	
	a	b	a	b	a	b
Kieselsäure . . . . .	40,90	29,00	42,60	42,55	36,80	32,55
Titansäure . . . . .	2,40	2,35	2,50	2,30	4,60	4,60
Tonerde . . . . .	16,20	11,00	15,00	13,60	13,30	13,30
Eisenoxyd . . . . .	17,80	16,75	11,20	10,80	20,30	19,40
Kalk . . . . .	2,20	1,60	1,55	1,45	1,40	1,30
Magnesia . . . . .	2,30	2,20	2,80	2,60	1,22	1,20
Alkalien, Spur Kohlensäure und Rest	1,55	—	—	—	0,58	—
Wasser bei 300° C. . . . .	12,65	—	20,10	—	16,90	—
Glühverlust . . . . .	4,50	—	4,90	—	4,90	—

Die Daten unter a geben die Gesamtzusammensetzung an, während unter b das in heißer 20-proz. Salzsäure Lösliche angegeben ist. Der Unterschied beider entspricht der Menge der schwer zersetzlichen Silicate (Feldspat usw.) und Quarz. Die Titanmineralien, deren Menge sich aus dem Titangehalte des Muttergesteins erklärt, sind also als zersetzliche

Bestandteile in den Tonen neben wasserhaltigem Eisenoxydsilicat und Eisenoxydhydrat enthalten. Da bei vielen Tonanalysen die Titansäure nicht besonders angegeben, sondern meist nicht von der Kieselsäure getrennt wird, so würde man bei genaueren Analysen vielleicht auch noch andere seltene Erden in manchen Tonen finden, die jetzt in der Technik eine bedeutende Rolle spielen. Vanadin ist schon in mannigfachen Tonen ermittelt. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 1476.)

### Einfluß der Feinheit des Kornes auf die Schmelzbarkeit des Tones.

Von Heinrich Ries.

Der Schmelzpunkt des Tones ist in der Hauptsache von den dem Tone beigemengten Verunreinigungen, die als Flußmittel dienen, abhängig. Hierzu gehören: Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien. Abgesehen hiervon übt nun auch die Korngröße einen wesentlichen Einfluß aus, was der Verf. an einigen Beispielen zeigt. Einmal wurde ein weißer, feuerfester Ton mit Hornblende in verschiedener Korngröße, das andere Mal Ton und Calcit gemischt. (Transact. Amer. Inst. Mining Eng., Albany Meet.)

### Über Kalklöschchen.

Von E. Cramer.

Um die Grenzen zu ermitteln, zwischen denen das Wasseraufnahmevermögen des bei verschiedenen hohen Temperaturen gebrannten Kalkes schwanken kann, wurde das Sättigungsvermögen von Ätzkalk aus dichtem bzw. aus porösem Carbonat bestimmt. Da der Ätzkalk unmittelbar nach dem Brennen so plötzlich zu löschen begann, daß die Zeit zur Sättigung nicht ausreichte, so wurde die Menge von Petroleum bestimmt, welche der gelöschte Kalk aufzunehmen vermag, und hieraus unter Berücksichtigung des spez. Gewichtes berechnet, wie viel Wasser dem Petroleum entspricht. Der Ätzkalk wurde durch Brennen im Gasofen aus reinem Marmor bzw. aus reiner Kreide dargestellt, und es beträgt die Wasseraufnahme in Hundertsteln vom Trockengewicht:

	Bei Segerkegel 010 gebrannt	CaO aus Marmor	CaO aus Kreide
"	05	4,6	33,0
"	1	30,8	43,4
"	3	33,0	44,5
"	3	32,5	44,0

Während also der bei Segerkegel 010 gebrannte Marmor noch nicht gar gebrannt war, enthielt die bei derselben Temperatur gebrannte Kreide nur recht wenig Ungares, bei Segerkegel 05 sind jedoch Marmor, sowie Kreide gar gebrannt. Der schwere dichte Kalkstein braucht also höhere Brenntemperaturen als die leichtere Kreide; eine Steigerung der Brenntemperatur über Segerkegel 05 hinaus ist ohne merklichen Einfluß. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 1457.)

### Altenglisches Knochenporzellan von Nantgarw.

Von W. Billingsley.

Die Zusammensetzung dieses geschätzten Porzellans ist folgende: 26 Gew.-T. gemahlene und gesiebte Knochenasche, 14 Gew.-T. Lynn-Sand und 2 Gew.-T. Potasche werden innig durchgemischt, zu Steinen verformt und dann im scharfen Feuer des Biskuitbrandes gefrittet. Zur Masse nimmt man 40 Gew.-T. dieser Fritte und 20 Gew.-T. China Clay; die Mischung erfolgt ebenfalls durch Mahlen. Die Glasur besteht gleichfalls aus einer Fritte, von welcher 46 Gew.-T. mit 15 Gew.-T. Cornish Stone und 15 Gew.-T. Bleiweiß auf der Mühle gemischt werden. Die für die Glasur benutzte Fritte wird erzeugt durch Schmelzen folgender trocken gemischter Bestandteile: 40 Gew.-T. Borax, 40 Gew.-T. Lynn-Sand, 42 Gew.-T. Feldspat, 24 Gew.-T. Cornish Stone und 16 Gew.-T. Kalkspat. (Sprechsaal 1903. 36, 1122.)

### Das Färben von Metallen.

Von Alfred Halpaa.

Verf. gibt eine Anzahl von Rezepten und Methoden, um Metallgegenständen aus Eisen, Stahl, Zink, Kupfer und kupferhaltigen Legierungen, sowie aus Messing durch Behandlung mit Chemikalien usw. ein schönes Aussehen mittels Färbung in schwarz, blau, grün, bronze usw. zu geben. Dieses Verfahren ist speziell für getriebene Gegenstände modern. (Rigaer Ind.-Ztg. 1903. 29, 174.)

### Einige Angaben über die Naphtha von Berikei (Daghestan-Gebiet).

Von K. Charitschkow.

Das noch wenig bekannte Naphthafeld von Berikei ist vom Verf. im Dezember 1902 näher untersucht worden. Schon vor 20 Jahren war das Vorkommen von Naphtha in dieser Gegend bekannt, wurde aber nur von der örtlichen Bevölkerung auf primitive Weise durch Schöpfen aus Sammelbrunnen ausgebeutet. 1894 wurden die ersten Bohrungen gemacht, die bei 23 Faden Tiefe eine schwere Naphtha ergaben, bei 47 Faden Tiefe aber wurde die beste leichte Naphtha gefunden. Diese hatte ein spez. Gewicht von 0,905 und ergab 31 Proz. Kerosin und einen als Heizmaterial sehr gut brauchbaren Rückstand. Das gleichzeitig erhaltene Wasser enthält viel Jod. 1898 gingen die Bohrungen an die Firma Nobel über, die sie bis auf 191 Faden vertiefte. Etwa 150—200 Pud wurden täglich erhalten, doch wurden die Bohrarbeiten nicht sehr flott betrieben und 1898 im ganzen Gebiete nur 13 000 Pud Naphtha erhalten. In letzter Zeit sind aber große Fortschritte gemacht worden, und augenblicklich sind 1400 Dessjätinen

zur Exploitation angemeldet. Die Fontänen schlagen periodisch, etwa stündlich, und geben 6—7000 Pud täglich. Über den geologischen Charakter der Fundorte wird mitgeteilt, daß die naphthahaltigen Schichten aus Sand und Sandstein bestehen, welche zu den oligocänen Ablagerungen der Tertiärs gehören, doch sind die Schichten noch wenig untersucht. Gewöhnlich wird angenommen, daß die naphthahaltigen (oligocänen) Schichten von Baku und Grosny dieselben sind und eine Fortsetzung darstellen, die daghestanschen sind aber eine Zwischenlagerung. Auch steht die Qualität der Naphtha zwischen der von Baku und Grosny. Chemisch untersucht wurden 1. Naphtha aus dem Bohrlöcher, spez. Gewicht 0,8648, Flammpunkt 40°. Es ergab:

bis 100° (Benzin)	1,57 Proz.
100—150° (Ligroin)	5,85 "
150—270° (Kerosin)	29,42 "
vom spez. Gew. 0,8045, Flammpunkt 28,5°	
Rückstände	56,85 "
vom spez. Gew. 0,9194, Flammpunkt 127°	

Der Rückstand ergab noch 5,4 Proz. eines Destillates vom spez. Gewicht 0,859. 2. Naphtha aus den Ambären, spez. Gewicht 0,8741, Flammpunkt 39,5°. Es ergab:

bis 150° (Benzin und Ligroin)	1,5 Proz.
150—270° (Leuchtöl)	34,5 "
vom spez. Gew. 0,7957, Flammpunkt 28,5°	
Rückstände	60,7 Proz.
vom spez. Gew. 0,921, Flammpunkt 127°	

Die Rückstände hatten nach Engler eine Viskosität von 4,56. Die Fraktion des Leuchtöles setzt viel Koks ab, was auf eine leichte Zersetzlichkeit derselben hindeutet und bei der fabrikmäßigen Gewinnung berücksichtigt werden muß. Nach Reinigung des Rohkerosins mit 1-proz. Schwefelsäure wird das beste Kerosin, Marke I, erhalten, etwa 28,9 Proz. der Naphtha. Wird dem Kerosin noch die Fraktion 250—270° zugefügt, so erhält man 36 Proz. Leuchtöl, allerdings einer niederen Marke, aber noch von genügender Qualität, Marke II. Von Paraffin wurden nur 0,3 Proz. gefunden. Somit charakterisiert sich die Berkeische Naphtha dahin, daß sie gute Leuchtöle gibt, wenig Reinigungsmaterial bedarf, wenig Benzin und 1—5 Proz. Ligroin liefert. Die Rückstände geben ein gutes Masut von ähnlicher Viskosität wie das Bakusche, sind vollständig flüssig und erstarren bei  $-20^{\circ}$  nicht. Ihre Zusammensetzung war C = 84,68 Proz., H = 12,1 Proz., S = 0,072 Proz., O = 3,15 Proz. Die mit der Naphtha entströmenden Gase enthielten 43,8 Proz. Luft und 56,2 Proz. andere Gase. Diese setzten sich nach Abzug der Luft zusammen aus: Kohlensäure 12,82 Proz., Methan 65,84 Proz., Äthan 19,92 Proz. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 32.) a

### Über das kontinuierliche Naphthadestillationsverfahren in Baku.

Von Theodor v. Horlacher.

Verf. hebt hervor, daß die vorhandene Literatur meist das in Baku früher gebräuchliche Verfahren der periodischen Destillation beschreibt; zwar werde auch das zuerst von der Firma Nobel eingeführte kontinuierliche Destillationsverfahren behandelt, doch sei dieses im Laufe der Zeit sehr vervollkommen. Zutritt zu größeren Werken sei Technikern in Baku nicht leicht gemacht, und daher sind Veröffentlichungen in dieser Richtung wohl auch wenig zu erwarten. Verf. behandelt das Destillationsverfahren einer mittelgroßen Anlage, und zwar Kerosin- und Öldestillation und ihre Reinigung, sowie die Prüfung der Produkte und gibt schematische Zeichnungen. (Rigaer Ind.-Ztg. 1903. 29, 113.) a

### Zur Frage der Petroleum- und Mineralölverzollung.

Von G. Kraemer.

Verf. bespricht die einschlägigen Verhältnisse eingehend und schlägt vor, den Unterschied in der Verzollung der Leucht- und Schmieröle überhaupt fallen zu lassen und ebenso auch den 25-prozentigen Aufschlag für die in der Praxis kaum noch gebrauchte Umschließung, da dieser bereits seit der Verdrängung der früher ausschließlich zur Einfuhr verwendeten Holzbarrels durch Tanks keinen Sinn mehr hat. Dagegen sollen die gesamten Destillate, einerlei, ob sie als leichte Naphtha und niedrig siedende Leuchtöle oder als schwere Mineralparaffinöle und Schmieröle eingehen, mit 8 M für 100 kg, das gesamte Rohöl aber, soweit es nicht mehr als 50 Proz. bis  $300^{\circ}$  bei Normaldruck siedende Fraktionen enthält, mit 4 M für 100 kg verzollt werden. Durch eine solche Maßregel würde nicht nur die deutsche Erdölindustrie gestärkt, sondern eine ganze Anzahl inländischer Gewerbe zöge daraus Vorteil. (Chem. Industrie 1903. 26, 445.) b

### Lachsöl.

Von Bruno de Greiff.

Das Lachsöl (salmon oil, huile de saumon), welches in Britisch-Kolumbien in großen Mengen gewonnen wird, ist ein klares, hell goldgelbes Öl mit mildem Fischgeruch und verhältnismäßig angenehmem Geschmack. Verf. gibt folgende Konstanten an:

Spez. Gewicht $\frac{15,5^{\circ}}{15,5^{\circ}} = 0,92586$	Jodzahl	161,42
Verseifungszahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	197,4
Reichert-Meißelsche Zahl	Unverseifbares	4,4 Proz.
Hehnersche Zahl	Säurezahl	4,98
(Chem. Rev. 1903. 10, 223.)		b

### Ein Probestecher für Treber.

Von E. Eckhardt.

Für die Erreichung hoher Ausbeuten im Sudhaus ist die Kontrolle des Läuterprozesses von der größten Bedeutung. Als Maßstab für die Aussüßung der Treber kann eine einfache Spindelung der letzten Würzen und des Glattwassers nicht ausreichen, da die Differenz zwischen dem Extraktgehalte der in den Trebern verbleibenden Flüssigkeit und der Saccharometeranzeige des von den Trebern ablaufenden Glattwassers je nach Verhältnissen und Arbeitsweise in ihrer Größe wechselt. Zur Erlangung tieferer Einblicke in die Verhältnisse des Läuterbottichs ist es notwendig, den Trebern selbst Proben zu entnehmen, diese auf ihren Gehalt an auspreßbarer Würze, sowie diese Würze auf ihren Extraktgehalt zu prüfen. Verf. hat nun einen Apparat konstruiert, der in bequemer und einfacher Weise gestattet, Proben von beliebigen Stellen und aus verschiedenen Höhenlagen sicher und ohne Verlust zu entnehmen. Der Apparat besteht aus einem oben und unten offenen, im Querschnitte quadratischen Blechbehälter von 75 cm Länge, einem damit verbundenen Holzstiel und einem schieberartig zu bewerkstelligenden Verschluss aus dünnem Stahlblech mit Schieberstange. Da der Verschluss des Apparates ein verhältnismäßig dichter ist, kann man auch suppige Treber ohne Verlust an Würze herausstechen. (Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 189.) q

### Studien über den Darrprozess.

Von G. Barth und K. Dinklage.

Durch die vorliegende Arbeit wurde der Versuch gemacht, näheren Einblick über die chemischen Veränderungen des Malzes während des Darrprozesses bei der Bereitung des Malzes für dunkle Biere zu gewinnen. Bei diesen Versuchen wurden auch genaue Temperaturmessungen in den verschiedenen Teilen der Darre vorgenommen, die Temperaturen des Darrbleches wurden mittels des Galvanometers bestimmt. Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs, ferner des löslichen und des koagulierbaren Stickstoffs zeigte sich der Gesamtstickstoff konstant und betrug 1,6 Proz. der Trockensubstanz. Der lösliche Stickstoff nimmt während des Schwelkens stark zu und hat im Luftmalz seinen höchsten Punkt erreicht. Dasselbe gilt vom koagulierbaren Stickstoff. Bei einer Malztemperatur von  $45-80^{\circ}$  C. wächst der lösliche Stickstoff stark an unter gleichzeitiger Abnahme des koagulierbaren. Oberhalb  $80^{\circ}$  C. nimmt sowohl der lösliche, wie auch der koagulierbare lösliche Stickstoff mit steigender Temperatur konstant ab. Bei der Bestimmung der präexistierenden Zucker bemerkt man, daß mit der Abnahme der reduzierenden Zucker eine Zunahme der Saccharose stattfindet, so daß man sagen kann, während des Darrens bildet sich Saccharose auf Kosten von Dextrose und Lävulose. Die Abnahme der reduzierenden Zucker in den letzten Stadien der Darrung findet darin ihre Erklärung, daß die gegen hohe Temperaturen sehr empfindliche Lävulose zur Bildung von Karamelsubstanzen verbraucht wird. Was die Bildung der unvergärbaren reduzierenden Substanz betrifft, so sind deren Mengen im Grünmalz, Luftmalz und Darmalz fast gleich. Bei der Ermittlung des Fermentativvermögens zeigte sich, daß das verflüssigende Enzym verhältnismäßig sehr hohe Temperaturen noch gut zu ertragen scheint, während das verzuckernde Enzym bei höheren Temperaturen trotz des sehr niedrigen Wassergehaltes des Malzes eine erhebliche Einbuße erlitten hat. Die Bestimmung des Extraktgehaltes im Malze ergab, daß er während des Darrens um etwa 1 Proz. abnimmt. Mit der höheren Darrtemperatur nimmt auch die Maltose ab, was durch die Abnahme des Verzuckerungsvermögens bedingt ist; mit der Abnahme der Maltose verringert sich auch der Vergärungsgrad. Man sieht hieraus wieder deutlich, wie die Gesamtmenge vergärbare Substanz und damit der Vergärungsgrad von der Behandlung auf der Darre abhängig ist. (Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 601.) p

### Technisch-chemische Studien über die Diffusion in Zuckerfabriken.

Von K. Andrlík.

Die bisherigen Versuche über die Diffusion behandelten meistens das Auslaugen des Zuckers und Nichtzuckers in Schnitzeln. Verf. hat nun aber die Bewegung verschiedener Nichtzuckerstoffe während der Diffusion verfolgt. Die Versuche wurden in verschiedenen Zuckerfabriken mit verschiedenem Rübenmaterial ausgeführt. Während jedes Versuches wurden Durchschnittsmuster von den frischen und ausgelagten Schnitzeln, vom Saft, Ablaufwasser, Asche usw. genommen, nach besten Methoden analysiert und die Resultate in Tabellen zusammengestellt. Verf. hat u. a. seine Aufmerksamkeit der Bewegung von sogenannter schädlicher Asche gewidmet, d. h. derjenigen, welche unverändert in die Melasse übergeht, weiter hat er auch Vergleichsversuche über heiße und kalte Diffusion angestellt; die Resultate werden in folgende Sätze zusammengefaßt. Von 100 T. Zucker gingen in den Diffusionssaft je nach Arbeitsart 96—98 T. über, bei heißer Diffusion mehr als bei gewöhnlicher. Die Differenz des Zuckergehaltes der Rübe und des Saftes schwankte zwischen 0,7—2,7 Proz. Von 100 T. Reinasche gingen in den Diffusionssaft 66 bis 71 T. bei gewöhnlicher Arbeit über, bei der heißen Diffusion 62,9 T. gegen 58,7 T. bei der kalten. Von der schädlichen Asche, deren Menge 52,8—62,9 Proz. der reinen Asche war, gingen in den Diffusionssaft 70,9

bis 80,3 Proz., bei der kalten Diffusion weniger als bei der heißen. Von den einzelnen Bestandteilen der Asche diffundierten CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO wenig, dagegen in größerem Maße K<sub>2</sub>O bis 83 Proz., Na<sub>2</sub>O 81 Proz., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 86 Proz., SO<sub>3</sub> 77 Proz. und Cl 92 Proz. Von den stickstoffhaltigen Verbindungen gingen Eiweißstoffe nur in geringer Menge in den Saft über, und zwar bis 23 Proz. Der Stickstoffgehalt der Eiweißstoffe in der Rübe macht 33–72 Proz. der gesamten Menge aus. Von dem in anderen Stoffen sich findenden Stickstoffe diffundierten 92,3 Proz. Von dem schädlichen Stickstoffe (ausgedrückt durch die Differenz zwischen der Gesamtmenge des Stickstoffs und der Summe des Eiweiß-, Amido- und Ammoniakstickstoffs) waren 25–46 Proz. anwesend. Die stickstoffarmen Rüben enthalten  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$  des schädlichen Stickstoffs, die stickstoffreichen bis zur Hälfte desselben. Es wurde gefunden, daß 87,7–95,1 Proz. von dem schädlichen Stickstoff in den Diffusionsaft übergehen. Auf 100 T. Zucker findet sich im Diffusionsaft weniger schädliche Asche und schädlicher Stickstoff als in der Rübe. Will der Zuckerfabrikant viel Zucker und wenig Melasse gewinnen, so soll er an Zucker reiche, aber an Asche und Stickstoff arme Rüben verarbeiten, welche er durch Samenauslese und vorsichtiges Düngen erzielen soll. (*Listy cukrovarnické 1903. 21, 546, 565.*) *jc*

Die Dauerhaftigkeit von Papier. Von A. D. Little. (*The Printing Art 1903. 1, No. 4.*)

Die Bestimmung und Trennung von Cyanverbindungen und deren Verunreinigungen. Von Walther Feld. (*Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorg. 1903.*)

### 13. Farben- und Färberei-Technik.

#### Zur Theorie des Färbens.

Von E. Knecht.

Gegenüber v. Georgievics' Kritik<sup>16)</sup> seiner Versuche über die chemische Verbindung der basischen Farbstoffe mit Seide und Wolle<sup>17)</sup> weist Verf. nach, daß seine Angaben richtig sind und Georgievics' Resultate auf ungenauer Ausführung der Versuche beruhen müssen. (*Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1903. 2, 310.*) *z*

#### Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd als Farbstoff.

Von D. Vorländer.

Die meisten sogen. basischen Farbstoffe sind aromatische Ammoniakabkömmlinge von jedoch nur äußerst schwach basischen Eigenschaften. Mit Rücksicht auf die große Rolle, welche sie in der Diskussion über die Färbetheorie spielen, erschienen Versuche mit einer wirklichen Farbbase von Wert. Hierzu diente das Hydroxyd des Trimethylammoniumazobenzols, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH, welches nach Leitfähigkeitsbestimmungen als Base fast so stark wie Kalium- oder Natriumhydroxyd ist. Entgegen der Färbetheorie der basischen Farbstoffe färben seine Salze in saurer oder neutraler Lösung Wolle oder Seide überhaupt nicht und in Gegenwart von Alkali nur sehr wenig und unecht gegen Kohlensäure oder andere Säuren enthaltendes Wasser. Da nun bei den Ammoniakderivaten (Amino- und Dimethylaminoazobenzol) der Färbeprozess gerade entgegengesetzt verläuft, so kann das charakteristische Färbemögen der Ammoniakderivate nicht von deren basischen Eigenschaften abhängen. Diese haben vielmehr, ebenso wie ungesättigte Verbindungen, im allgemeinen für Wasserstoff, Halogene usw., im besonderen für die Carbonsäuren der Wolle und Seide ihr spezifisches Additionsvermögen, welches mit den „basischen Eigenschaften“ oder mit der „Salzbildung aus Base und Säure“ nicht identisch ist. Die Färbung der Wolle (bezw. Seide) durch sogenannte basische Farbstoffe (aromatische Ammoniakderivate) beruht demnach auf einer normalen Additionsreaktion zwischen Carboxylen der Wolle und dem Ammoniakderivat, und die Färbung durch Säurefarbstoffe muß in gleicher Weise als Additionsreaktion zwischen Sulfoxyl, Carboxyl bezw. Phenolhydroxyl des Farbstoffs mit den Aminogruppen der Wolle betrachtet werden. (*Ztschr. angew. Chem. 1903. 16, 840.*) *z*

### 14. Berg- und Hüttenwesen.

#### Kaukasisches und brasilianisches Manganerz.

Von G.

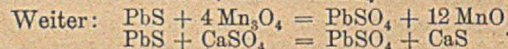
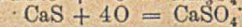
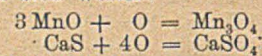
Die kaukasische Manganerzindustrie hat in den letzten 10 Jahren einen großen Aufschwung genommen, trotzdem ist über sie eine Krisis ausgebrochen. Vor 4–5 Jahren beherrschten die kaukasischen Manganerze noch den Weltmarkt, doch haben sich jetzt in den Ausfuhrhäfen Poti und Batum 30–40 Mill. Pud Vorräte angehäuft. Die Ursache der Krisis sei darin zu sehen, daß die Eisenproduktion fast aller europäischen Länder zurückgegangen und daher der Manganverbrauch eingeschränkt sei; dadurch sei auch der Preis gedrückt, während die Konkurrenz der brasilianischen Erze sehr groß geworden sei. Im Kaukasus ist die

Gewinnung von Manganerz und der Handel damit ungenügend organisiert und verteilt sich auf etwa 400 kleine Produzenten, auch hat das kaukasische Erz am Weltmarkt verloren, es werden in London für 1-proz. 8 $\frac{1}{4}$  d. und für brasilianisches 9 $\frac{1}{2}$  d. gezahlt. Die früheren guten Erfolge haben eine Überproduktion der kaukasischen Erze hervorgerufen, es wurden 1891 produziert 9,9 Mill. Pud, 1898 20,1 Mill. Pud, 1899 40,25 Mill. Pud, während 1900 nur 28,7 Mill. Pud exportiert wurden. 1899 wurden in den Manganerzgruben von Tschiatyry und Tschikaury 3287 Arbeiter beschäftigt. (*Rigaer Ind.-Ztg. 1903. 29, 145.*) *a*

#### Die Entschwefelung der Schlämme durch Haufen-Röstung in Broken Hill.

Von E. J. Horwood.

Bei den Versuchen, die innigst verwachsenen Mischerze von Broken Hill zu scheiden, so daß Blende, Bleiglanz und Gangart sich sondern, entsteht eine große Menge feiner Schlämme. Diese bestehen aus 24 Proz. Bleiglanz, 29,40 Proz. Blende, etwas Pyrit, Eisenoxyd, fast 23 Proz. Kieselsäure usw. Der Bleiglanz, als der weichste der Körper, findet sich in den Schlämmen in größerer Menge als im Erz. Die Schlämme mit 20 Proz. Pb und 17 Proz. Zn, neben 540 g Ag, sind jetzt, seitdem sie abgeröstet werden können, ein wertvolles Produkt. Rösten im Ropp-Ofen und anderen mechanischen Öfen war zu teuer und gab zu viel Flugstaub. Die halbflüssigen Schlämme läßt man trocknen, zerschlägt sie in große Stücke, baut damit Rösthaufen und deckt mit kleinerem Material ab. Ursprünglich brauchte man 5 Proz. Holz, jetzt nur noch 1 Proz. zur Einleitung der Reaktion. Die Haufen brennen zwei Wochen. In den Haufen geht bei 400° der Sulfidschlamm in basisches Sulfat über, bei 800° sintert das Material, das basische Material zersetzt sich, und es entsteht flüssiges Bleisilicat. Der Schwefel geht von 14 auf 6,5 bis 8,5 Proz. herunter und findet sich halb als basisches Sulfat, halb als Sulfid. Über die chemischen Vorgänge sind die Ansichten verschieden. Nach Carmichael nehmen auch der Rhodinit und Kalkverbindungen an der Reaktion teil. Bei Rotglut zerfällt der Rhodinit (Mangansilicat) in Manganoxydul und Kieselsäure, bei höherer Temperatur spalten sich auch die Calciumverbindungen auf und bilden Calciumsulfid; durch den Luftsauerstoff oxydieren sich weiter:



Das erzeugte Bleisulfat setzt sich um:  $2\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + \text{PbS} + 2\text{SO}_2$ , das metallische Blei oxydiert sich wieder:  $2\text{PbO} + \text{PbS} = \text{Pb} + \text{SO}_2$ . Ferner setzen sich noch um:



Der Silberverlust beim Rösten ist unbedeutend, Zink nimmt dagegen stark ab. Die geröstete Masse wird dann aufgebrochen und geht zum Hochofen. Die Bleiverluste sollen 12 $\frac{1}{2}$  Proz., die des Silbers 5 Proz. betragen. (*Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 270.*) *u*

#### Mitteilung über den Einfluß des Grades der Abkühlung auf die Struktur des Stahles.

Von Alb. Sauveur und H. C. Boynton.

Die Verf. erhitzen zwei Stücke Stahl derselben Art (mit 0,52 Proz. C) nebeneinander auf 1100° C. und ließen das eine Stück mit dem Ofen, das andere etwas schneller an der Luft erkalten. Die Art der Kühlung hatte einen wesentlichen Einfluß auf die Mikrostruktur des Stahles, wie Mikrographien in 100-facher Vergrößerung zeigen. Die luftgekühlte Probe zeigte ein scharf umgrenztes Netzwerk, während die Ofenprobe sogen. granuliertem Struktur aufwies. Die dunklen Stellen auf dem Bilde nehmen im ersteren Falle 90 Proz. der Oberfläche, im anderen nur etwa 50 Proz. ein. Dieser dunkle Bestandteil ist Perlit (mit etwa 0,8 Proz. C). Bei hohen Temperaturen ist der Kohlenstoff im Stahle gelöst, durch plötzliche Abkühlung kann dieser Zustand festgehalten werden (Martensit); bei langsamer Abkühlung aber scheidet sich etwas Ferrit aus der Lösung aus. Bei der kritischen Temperatur haben wir die eutektische Legierung (Perlit) vor uns, unterhalb derselben das Carbide Fe<sub>3</sub>C, den Cementit. Geht die Kühlung nun nicht genügend langsam vor sich, so wird kein Gleichgewichtszustand erreicht, es wird Eisen von dem dunklen Bestandteile zurückgehalten, man erzielt also nicht die Zusammensetzung des wirklichen Perlits, sondern einen verdünnten oder eisenhaltigen Perlit. Dementsprechend sind die physikalischen Eigenschaften auch verschieden; die an der Luft gekühlte Probe weist eine viel höhere Reißfestigkeit und Elastizitätsgrenze bei weniger Dehnung auf als der im Ofen gekühlte Stahl. (*Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Albany Meet.*) *u*

#### Röstung und Filterpressenbehandlung (der Golderze) zu Kalgoorlie.

Von J. T. Marriner.

Pocht man die Erze mit dem dortigen salzhaltigen Wasser und röstet nachher die Tailings, so tritt eine ziemlich starke Goldverflüchtigung ein, wenn die Temperatur sich über Dunkelrotglut erhebt. Nach dem Röstprozesse wurden bei Laboratoriumsexperimenten beim Trockenpochen,

<sup>16)</sup> *Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1903. 2, 215.*

<sup>17)</sup> *D. chem. Ges. Ber. 1902. 35, 1022; Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 112.*

Rösten und Laugen mit Cyankalium 80—90 Proz. Extraktion erzielt, im großen wurden jedoch nur 75 Proz. im besten Falle erhalten. Die Ursache hierfür war das Zusammenkleben der Erze bei der Cyanidlaugerei, da das Erz etwa 12 Proz. Kalk enthielt; auch infolge schlechter Röstung sank das Ausbringen auf 40—50 Proz., und der Cyanidverbrauch stieg auf 11—12 Pfd. für 1 t. Die Erze werden jetzt trocken verpocht, geröstet, das geröstete Produkt wird mit verdünnter Cyanidlösung angerührt, die feinen Schlämme werden von den gröberen Sanden geschieden und letztere weiter zerkleinert. Die Schlämme werden dann unter Bewegung 8—12 Std. mit 0,03 Proz. Cyanidlösung gelaugt. Die Trennung von Erz und Lösung geschieht in Filterpressen. Diese Behandlung ergibt beim Laboratoriumsversuche 98 Proz., in der Praxis 92,2 Proz. Ausbeute mit 1,3 Pfd. Cyankalium. Die Kosten des Verfahrens schwanken zwischen 20 und 40 M.; Verf. gibt die Kosten einzeln von einer großen Anlage. Weiter beschreibt Verf. die Einrichtung der Filterpresse und die Art der Verarbeitung der Erze mit der Presse. Man hat zwei Arten der Arbeit zu unterscheiden. Zuerst mischte man alte Schlämme von der Halde mit Cyanidlösung und ließ diese in die Filterpresse gehen, dann preßte man Luft hindurch und wusch 5—8 Std. Jetzt mischt man die Trübe mit Cyanidlösung, laugt durch Bewegung und läßt die Masse erst nach dem Lösen des Goldes in die Presse gehen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 352.) "

### Die Verflüchtigung der Metalle als Chloride.

Von Stuart Croasdale.

Verf. studiert die Metallverflüchtigung vom Standpunkte der chlorierenden Röstung, wie sie für die Hyposulfitlaugerei und sonstige Laugeprozesse ausgeübt wird. Während in der Praxis beim chlorierenden Rösten von Silbererzen 2—25 Proz. Silber verloren gehen und bei derselben Behandlung von Kupfererzen der Verlust auf ein Minimum herunter gehen kann, verfolgt Verf. den umgekehrten Weg und studiert, wieviel man von den einzelnen Metallen verflüchtigen kann. Die Versuche wurden mit 50—100 g im Muffelofen ausgeführt, häufig auch mit großen Chargen im Flammofen wiederholt. Das Erz wurde mit dem nötigen Zusatze von Salz und Schwefel bei etwa 1000° in die Muffel gesetzt, die chemische Reaktion trat sofort ein. Cripple Creek-Golderz mit 64 g Gold wurde nach Zusatz von etwas Pyrit mit wechselnden Mengen Salz geröstet (5—25 Proz.), die Goldverflüchtigung betrug 95 bis 99 Proz. Bei Vergrößerung des Schwefelzusatzes (1,3—9,1 Proz.) ging der Goldverlust auf 43,9 Proz. herunter. Weiter zeigt eine Versuchsreihe den Einfluß der Röstdauer auf die Verflüchtigung. Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Erzen ergibt (mit Ausnahme einiger Pyrite) Verluste über 90 Proz. Gold findet sich im Flugstaube in metallischer Form. Bei verschiedenen Silbererzen konnte Verf. 81—99 Proz. des Silbers verflüchtigen. Hält man bei der chlorierenden Röstung von Kupfererzen die Temperatur sehr niedrig, so ist die Verflüchtigung minimal. Zur Verflüchtigung mischt Verf. Erz und Salz nach der Formel:  $CuS + 2NaCl + 2O_2 = CuCl_2 + Na_2SO_4$ . Vorteilhaft ist ein geringer Salz- und Schwefelüberschuß; die Dauer des Versuches beträgt hier 2 bis 3 Std. Bei verschiedenen Kupfererzen konnten 86—100 Proz. des Kupfers aus dem Erze durch Verflüchtigung entfernt werden. Blei läßt sich sehr leicht entfernen, es geht als Sulfat und Chlorid fort, Wismut verflüchtigt sich vollständig, bei Zink gelang es nicht, mehr als 40—50 Proz. wegzutreiben. Weitere Versuche betreffen die sog. Mischerze, das Blei verflüchtigt sich vollständig, bevor etwas Zink weggeht; Zink geht aber bei höherer Temperatur, die zur Entfernung des Silbers angewendet werden muß, in Mengen von 10—35 Proz. weg. Zur Ausführung für praktische Zwecke nimmt man etwas mehr als theoretisch vom Schwefel und einen Salzüberschuß von 15—20 Proz., trägt bei 750—850° C. in den Ofen ein und erhitzt nach Beendigung der Reaktion auf 1000—1100° C.; bei richtiger Luftzufuhr ist die Umsetzung in  $1\frac{1}{2}$ —2 Std. vollendet. Als Röstapparat eignet sich am besten ein rotierender Zylinder. Die abziehenden Metaldämpfe sollen durch Wasser getrieben werden, die Lösung wird sauer, Gold, Chlorsilber und Bleisulfat fallen aus und sollen in Filterpressen abgesondert werden, während die anderen Metalle aus der Lösung gewonnen werden. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 312.) "

Bestimmung der zum Walzen von Eisen und Stahl nötigen Kraft. Von Louis Katona. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Albany Meet.)

Mitteilungen über die Metallurgie des Kupfers in Montana. Von H. O. Hofman. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng., Albany Meet.)

## 15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

### Über den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung.

Von R. Kremann.

Die gewonnenen Resultate werden vom Verf. in folgender Weise zusammengefaßt: 1. Die Ozonbildung geht in schwefelsaurer Lösung weit besser an Bleisuperoxydspitzen als an Platinspitzen vor sich. 2. Während an diesen bei einer Säurekonzentration von etwa 4 Mol. in 1 l ein Optimum

der Ozonausbeute zu konstatieren ist, ist dies an Bleisuperoxydspitzen nicht der Fall. Überhaupt scheint es, daß mit wachsender Oberfläche der Anode der Einfluß der Konzentration der verschiedenen Säuren verschwindet. 3. Alle verwendeten Elektrodenmaterialien schienen ozonzerstörend zu wirken, Bleisuperoxyd verhältnismäßig am wenigsten. 4. Schwefelsäure erweist sich als der günstigste Elektrolyt für die Ozonbildung für sämtliche Elektrodenmaterialien. Bei Anwendung von Phosphorsäure zeigen sich Bleisuperoxydelektroden, für Chromsäure solche aus Platin als günstiger. 5. Ozon bildet sich aus Kalilauge nur bei tiefen Temperaturen und an Platinspitzen in meßbarer Menge. Für Kalilauge, die 1 Mol. in 1 l enthält, ist die Ozonausbeute im Maximum. (Ztschr. anorg. Chem. 1903. 36, 403.) "

### Über die Elektrochemie

#### des Aluminiums, insbesondere die Wahl des Elektrolyten.

Von G. Gin.

Verf. berechnet die für die verschiedenen Herstellungsweisen des Aluminiums nötigen elektrischen Arbeitswerte und findet, daß bei Benutzung von Wasserkraften der Preis des Aluminiums weniger von der leichteren oder schwereren Zersetzbarkeit des Elektrolyten als vielmehr von dessen Preis abhängt. Er fügt hinzu, daß er bei der Elektrolyse eines Gemisches von künstlichem Kryolith und Schwefelaluminium, die vor ihrer Beendigung unterbrochen wurde, im Elektrolyten ein Unterschwefelaluminium, welches schön kristallisiert war und eine zinnoberrote Farbe hatte, gefunden hat, mit dessen Studium er beschäftigt ist. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 58.) d

#### Quecksilbergewinnung im elektrischen Ofen.

Von H. Becker.

Den bisher angewendeten Methoden der Quecksilbergewinnung aus Zinnober hafteten die Übelstände an, daß das Erz pulverisiert werden mußte, daß man immer nur kleine Mengen auf einmal verarbeiten konnte, daß die Retorten nur kurze Zeit aushielten, daß der Aufwand an Brennstoff ein großer war, und daß die Arbeiter der schädlichen Wirkung der Quecksilberdämpfe in hohem Grade ausgesetzt wurden. Verf. schlägt deshalb vor, die Gewinnung im elektrischen Ofen vorzunehmen, der dauernd mit einer Mischung von Kalk und Zinnober beschickt, und in dem das Quecksilber so vollständig verdampft wird, daß man es in Kühlgefäßen leicht ohne jeden Verlust gewinnen kann. Eine Skizze, wie dies auszuführen ist, ist der Arbeit beigelegt. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 57.) d

#### Beiträge zur Kenntnis einiger Bleisalze.

Von K. Elbs und R. Nübling.

Die Versuche sind eine Fortsetzung von denen, welche Elbs und Fischer<sup>18)</sup> zur Darstellung des Plumbisulfates geführt haben. Als Elektrolyte wurden Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Chromsäure, Phosphorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure verwendet. Es gelang die Darstellung von Bleitetrachlorid; Bleitetraiodid und -jodid konnten dagegen nicht erhalten werden. In sehr verdünnten Chromsäurelösungen bildete sich Plumbochromat, in mäßig verdünnten trat daneben Plumbichromat auf, das aber sogleich der hydrolytischen Spaltung unter Abscheidung von Bleisuperoxyd anheimfiel. Diese Unbeständigkeit nahm mit steigender Konzentration der Chromsäure ab. War eine reichliche Menge des Plumbisulfates in der Anodenflüssigkeit vorhanden, so zeigte sich die Unbeständigkeit des Plumbichromates durch eine Zersetzung unter Abspaltung von Sauerstoff. Die Anwendung der beiden übrigen Elektrolyten führte zur Herstellung von Monoplumbphosphat und wasserhaltigem Kieselfluorblei. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 776.) d

#### Zur elektrostatischen Ablenkbarkeit der Rutherfordstrahlen.

Von Th. Des Coudres.

Rutherford hatte gezeigt, daß auch auf die von radioaktiven Substanzen ausgehende, leicht absorbierbare, sogenannte  $\alpha$ -Strahlung, welche bisher für unablenkbar gehalten wurde, magnetisches wie elektrisches Feld wirken, und daß wir in dieser Strahlung die so lange gesuchten, mit positiver Elektrizität geladenen Teilchen vor uns haben. Dem Verf. gelingt es nun, durch quantitative Messung dieser Ablenkung das Verhältnis von Ladung zu Masse und die Geschwindigkeit dieser Teilchen zu bestimmen. Ein Teil der von 8 mg Radiumbromid ausgehenden Strahlung wird durch einen engen Spalt ausgeblendet und fällt auf eine photographische Platte, wo sie ein scharfes Bild des Spaltes erzeugt. Werden nun die Strahlen beim Passieren eines elektrischen oder magnetischen Feldes abgelenkt, so erzeugen sie neben dem ersten Spaltbilde der unabgelenkten Strahlen ein zweites. Die Entfernung beider Spaltbilder auf der photographischen Platte gibt die Größe der Ablenkung. Aus dieser und der Stärke des elektrischen und magnetischen Feldes läßt sich nun einerseits die Geschwindigkeit bestimmen, mit der die Teilchen fortgeschleudert werden, und andererseits das Verhältnis von elektrischer Ladung zur Masse. Verf. findet so die Geschwindigkeit

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 388.

keit der positiven Teilchen zu  $1,65 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$ , das Verhältnis von Ladung

zu Masse  $\frac{e}{m}$  zu  $6,4 \cdot 10^9$ . (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 483.)

*Die Geschwindigkeit der positiven Teilchen ist also erheblich kleiner als die der negativen, die wir in den Kathodenstrahlen vor uns haben, sie beträgt nur etwa 5 Proz. der Lichtgeschwindigkeit. Da wir bekanntlich annehmen, daß die elektrische Ladung der Teilchen stets die gleiche ist, so läßt sich ohne weiteres das Atomgewicht der fortgeschleuderten Teilchen berechnen. Es ergibt sich zu 1,5, ist also etwa von der Größe der Wasserstoffatome. Hierdurch bestätigt sich die von W. Wien aus seinen Beobachtungen an Kanalstrahlen gefolgerte Erscheinung, daß, während die negativen Strahlen aus freien elektrischen Ladungen, den Elektronen, bestehen, die positive Elektrizität nur an materielle Atome gebunden ausgeschleudert wird.*

### Zur Kenntnis des unipolaren

#### Leitvermögens in erhitzten Gasen bei Atmosphärendruck.

Von Alfred Byk.

Verf. zeigt, daß das unipolare Leitvermögen in erhitzten Gasen weder von dem Materiale der Elektroden, noch von der Natur der Gase abhängig ist. Und zwar wird die negative Elektrizität bei einer merklich niedrigeren Temperatur entladen als die positive, die erstere nämlich bei 440°, die letztere erst bei 600°, gleichgiltig ob die Elektroden aus Zink, Kupfer, Silber, Platin oder Iridium bestehen, ob das zu ionisierende Gas Luft oder Kohlensäure ist. Die Verhältnisse liegen also bei diesen hohen Temperaturen ganz analog denen bei gewöhnlicher Temperatur. Denn den Umstand, daß nur negativ, nicht aber positiv geladene Metalldrähte in atmosphärischer Luft stark radioaktiv werden, erklärt Rutherford in der Weise, daß nur positiv geladene Teilchen aus der Luft angezogen werden. Es würde demnach die Luft in diesem Zustand sein, negative Ladungen zu neutralisieren, nicht aber positive, also schon bei gewöhnlicher Temperatur eine unipolare Leitfähigkeit zeigen. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 645.)

#### Über die Erzeugung sehr hoher Spannungen durch Wechselstrom.

Von W. Wien.

Hochgespannter Wechselstrom läßt sich durch Dynamomaschinen nur mit sehr hohen Kosten erzeugen, und auch dann ist man über 40 000 V. wohl kaum hinausgekommen. Dagegen liefern die neuen Induktionsapparate Spannungen, die einer Funkenlänge von 1 m und darüber entsprechen. Doch sind exakte Messungen über die Höhe der erreichten Spannungen bisher überhaupt nicht ausführbar, da die Änderung der Stromstärke mit der Zeit, von der die in der Primärspule erzeugte Spannung hauptsächlich abhängt, bei den Unterbrechern, mit denen man derartige Induktionsapparate zu betreiben pflegt, sich unserer Kenntnis entzieht. Der einzige Weg, die durch den Induktionsapparat erreichbaren hohen Spannungen auch exakten Messungen zugänglich zu machen, ist daher der, daß man anstatt des unterbrochenen Gleichstromes einen sinusförmigen Wechselstrom verwendet, bei dem sich die Vorgänge im Stromkreise theoretisch übersehen lassen. Nun liefern unsere Wechselstrommaschinen, wenn auch keine reinen Sinusströme, so doch solche, die von der Sinusform nicht erheblich abweichen. Betreibt man einen großen Induktionsapparat mit Wechselstrom, der die üblichen 100 Polwechsel hat, so liegen die erreichten Spannungen zwischen 30 000 und 50 000 V. Die mittels des Induktionsapparates erreichte Sekundärspannung verhält sich zur Primärspannung in erster Annäherung wie die Windungszahl der sekundären zu der der primären Spule. Man könnte daher daran denken, die Spannung entweder durch Vermehren der Windungszahl der Sekundärspule oder durch Verringerung der Windungszahl der Primärspule zu steigern. Im ersten Falle würde der Preis der jetzt schon kostbaren Sekundärspulen noch unverhältnismäßig verteuert werden, im zweiten Falle würde durch die Abnahme des Widerstandes im Primärkreise die erforderliche Stromstärke steigen. Wenn man indessen die Wechselzahl des Primärstromes vergrößert, so vermehrt man seinen scheinbaren Widerstand, so daß man ohne Verstärkung des Stromes durch Verringerung der Windungszahl der Primärspule die Sekundärspannung erhöhen kann. Durch diese Erwägungen wurde Verf. veranlaßt, sich von der Firma Schuckert & Co.-Nürnberg eine Wechselstrommaschine für 1200 Polwechsel in der Sekunde bauen zu lassen. Die Maschine macht 2000 Umdrehungen in der Minute und hat 36 Pole; sie wird durch einen 8 P.S.-Motor getrieben. Die Versuche mit dieser Maschine haben ergeben, daß sich auf diese Weise die durch Unterbrecher erreichten Spannungen gleichfalls erzeugen lassen. Es bietet sich so ein Weg, diese Spannungen ebenfalls exakten Messungen zugänglich zu machen. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 586.)

Über die Ionisierung der Luft bei der langsamen Oxydation des Phosphors. Von J. Elster und H. Geitel. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 457.)

Zur Polarisation der Röntgenstrahlung. Von R. von Lieben. (Physikal. Ztschr. 1903. 4, 469.)

Die industrielle Elektrolyse des Wassers und über die Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff für Lötzwecke. Von M. U. Schoop. Schilderung der elektrolytischen Herstellungsweise des Wasserstoffs und Sauerstoffs und ihrer Verwendung namentlich zu Löt- und Schweißzwecken. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 131.)

## 16. Photochemie. Photographie.

### Die Beeinflussung des Thiosulfates im Eisenentwickler durch Bromkalium.

Von Lüppo-Cramer.

Verf. hat gefunden, daß die beschleunigende Wirkung des Natriumthiosulfates im Eisenentwickler durch Einfluß von Bromsalz aufgehoben werden kann. Setzt man zu 80 ccm Eisenoxalatentwickler bekannter Zusammensetzung 5 ccm 10-proz. Bromkaliumlösung und 2 ccm 4-proz. Natriumthiosulfatlösung, so entwickelt diese Lösung fast genau gleich wie das Eisenoxalat ohne jeden Zusatz; erhöht man die Bromkaliummenge, so tritt Verzögerung ein, nimmt man mehr Thiosulfat, so wird die Entwicklung beschleunigt. Steigert man die Mengen von Thiosulfat und Bromsalz in gleichem Verhältnis zueinander, so bewirkt der Zusatz eine Verzögerung des gewöhnlichen Entwicklers. Nimmt man z. B. die doppelte Bromkaliummenge (10 ccm), so sind zur Aufhebung der Wirkung nicht mehr 4 ccm Natriumthiosulfatlösung genügend, sondern es müssen dann 10 ccm genommen werden. Anders verhält sich diese Beeinflussung gegenüber dem latenten Bilde; in diesem Falle bleibt die Wirkung in jeder Weise hinter derjenigen sowohl vom Thiosulfat allein, als auch hinter der vom Thiosulfat + Bromsalz während der Entwicklung mit Eisenoxalat zurück. Die Wirkung des Thiosulfates allein im Entwickler ist zweifellos viel stärker als die Veränderung des latenten Bildes bei nachherigem Auswaschen, und die Beeinflussung dieser Reaktion des Thiosulfates durch Bromkalium ist sozusagen überhaupt nur während der Entwicklung zu konstatieren. (Phot. Wochenbl. 1903. 29, 297.)

### Über die mit Chrom gegerbte Gelatine.

Von Aug. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Um den bisher dunklen gerbenden Einfluß, den Chromalaun auf Gelatine ausübt, aufzuklären, haben die Verf. untersucht: 1. welche Chromoxydverbindungen die Gelatine unlöslich machen, und die Gewichtsgrenzen des Chromgehaltes; 2. in welchem Zustande das Chrom mit der Gelatine vereinigt ist, und in welchem Gewichtsverhältnis beide Substanzen stehen; 3. welche Eigenschaften die gegerbte Gelatine hat, um daraus die günstigsten Bedingungen für die Gerbung herzuleiten. Bei diesen Untersuchungen gelangten sie zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Bei der Behandlung von Gelatine mit Chromsalzen werden diese direkt fixiert, wodurch die Eigenschaften der Gelatine eine einschneidende Änderung erfahren. Das Chrom kann durch zahlreiche Waschungen mit kochendem Wasser nicht entfernt werden. 2. Die Säure des Chromsalzes scheint, obgleich sie von der Gelatine sehr fest gehalten wird, an dem Gerbungsprozesse nicht beteiligt zu sein, da man sie beseitigen kann, ohne die Eigenschaften der gegerbten Gelatine dadurch zu verändern. 3. Ein bestimmtes Gewicht Gelatine fixiert eine konstante Maximalmenge von Chromoxyd, die 3,3 bis 3,5 Proz. der festen Gelatine beträgt, gleichviel, welches Chromoxydsalz zur Gerbung verwendet worden ist, was auf das Vorhandensein einer vollkommen definierten Verbindung schließen läßt. 4. Wegen der Leichtigkeit ihrer Zersetzung ist die gegerbte Gelatine mehr als ein Additionsprodukt und weniger als eine wahre Verbindung anzusehen. 5. Die Zersetzung der chromierten Gelatine durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser kann verhindert werden durch Waschen mit Ammoniakwasser unter geeigneten Bedingungen oder durch Zusatz einer Ammoniakmenge zur Gelatine, welche ausreichend ist, die Säure des zuzusetzenden Chromsalzes zu neutralisieren. (Phot. Wochenbl. 1903. 29, 300.)

### Über die Ursachen des Vergilbens der photographischen Bilder.

Von „Holsatus“.

Um die Haltbarkeit der photographischen Bilder beurteilen zu können, hat Verf. seit dem Jahre 1888 eine Anzahl in verschiedener Weise angefertigter Abdrücke zurückgelegt und mit den wissenschaftlichen Angaben über Herstellung usw. versehen. An der Hand von 30 besonders bezeichnenden Beispielen beschreibt er die Veränderungen, welche während dieser Zeit mit den Bildern vorgegangen sind. Nach diesen Beobachtungen ist die Haltbarkeit der Abdrücke abhängig: 1. Vom Rohpapier bzw. der Vorpräparation des Untergrundes; 2. von den Eigenschaften des als Bindemittel oder Träger der lichtempfindlichen Salze dienenden Körpers; 3. von der Art und Weise des Tonens bzw. der Entwicklung, des Fixierens und Wässerns. Um haltbare Bilder zu erzeugen, d. h. solche, deren Weißen im Laufe der Zeit nicht vergilben, sind Papiere mit Barytunterlage an Stelle von reinem Rohpapier zu verwenden. Als Bildträger sind solche Stoffe zu benutzen, welche auch nach längerem Lagern des präparierten Papiers noch leicht und gleichmäßig von wässrigen Flüssigkeiten durchdrungen werden, wie z. B. Kollodium (ohne Rizinusölzusatz) und Gelatine. Stärke als Mattierungsmittel ist möglichst zu vermeiden. Zum Tönen sind nur getrennte Ton- und Fixierbäder zu benutzen. Mit organischen Entwicklern behandelte Bilder sind im sauren Fixierbade zu fixieren. Die Zeitdauer des Auswaschens richtet sich nach der Beschaffenheit des Bildträgers und der Dicke der Schicht. (Phot. Kunst 1903. 2, 245.)