Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 7. November 1903.

(Supplement zur "Chemiker-Zeitung" No. 89.)

No. 20. Jahrgang XXVII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Über einen neuen Gasbrenner. Von L. Quennessen.

Der neue Brenner soll bei Prüfungen auf Gold, Silber und Platin sich praktisch bewähren. Auch kann er bei der Kjeldahlschen Methode Verwendung finden. Das Gas tritt durch Löcher aus, die an der Innenseite eines Kranzes derart angebracht sind, daß das Erhitzen ringförmig geschieht und das Sieden nicht mehr am Boden, sondern an den Seitenwänden des Kolbens vor sich geht. Stoßen bezw. Herausschleudern kann also nicht stattfinden. Um ferner das Heizen, je nach dem Bedürfnis, in verschiedener Höhe stattfinden lassen zu können, wird der Boden des Kolbens durch eine Vorrichtung aus Rotkupfer in Form einer Tulpe gehalten. Eine Stütze für den Kolbenhals läßt sich an der Achse des Heizkranzes mittels einer Schraube hoch und niedrig stellen. Diese Schraube ist ferner in einer Hülse verschiebbar. (Bull. Soc. Chim. 1903. 3. Sér. 29, 998.) 7



Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrößen. VII. Von E. Beckmann.

Verf. beschreibt einige Verbesserungen, die er neuerdings an seinen Apparaten zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung hat anbringen lassen. Durch diese wird der neue Siedeapparat für Heizung mit strömendem Dampfe den Bedürfnissen des chemischen Laboratoriums weiter angepaßt. An dem Gefrierapparat ist die elektromagnetische Rührung, die sich als der Handrührung weit überlegen gezeigt hat, weiter ausgebildet. Ein "Gefrierapparat für flüssige Luft" gestattet noch, bei Temperaturen bis nahe an — 2004 Molekulargewichtsbestimmungen zu machen. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 161.) n

Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen. Von William Ramsay.

Bei seinen früheren Versuchen mit Argon, Krypton und Xenon kam es dem Verf. mehr auf die Isolierung der Gase in reinem Zustande als auf die Bestimmung des Verhältnisses an, in welchem sie in der atmosphärischen Luft vorhanden sind. Um dieses Verhältnis möglichst genau zu ermitteln, wurde eine bekannte Menge Luft verflüssigt, der Nutzeffekt der Luftverflüssigungsmaschine bestimmt und die in der flüssigen Luft enthaltenen Gase durch fraktionierte Destillation getrennt. Die Siedepunkte der permanenten atmosphärischen Gase sind an der absoluten Temperaturskala:

Stickstoff 77,54°, Argon 86,90°, Sauerstoff 90,5°, Krypton 121,3°, Xenon 163,9°. Die Ergebnisse dieser quantitativen Trennungen sind in der folgenden tabellarischen Übersicht wiedergegeben:

CHAILPOURCE COOLDINGS WITCHOOL BABANANI
Luft, die den Verflüssiger passierte 191,1 kg
Verflüssigte Luft
Erhaltenes Argon 21,3 g
Gehalt der flüssigen Luft an Argon 0,1885 GewProz.
Gehalt der gasförmigen Luft an Argon 0,0118 " "
Erhaltenes Krypton 0,0028 g
Gehalt der gasförmigen Luft an Krypton 0,000014 GewProz.
Erhaltenes Xenon 0,0005 g
Gehalt der gasförmigen Luft an Xenon 0,0000026 GewProz.

Demnach ist 1 Gew.-T. Krypton in ungefähr 7 Mill. T. Luft, 1 Gew.-T. Xenon in 40 Mill. T. Luft enthalten. Auf das Volumen bezogen ist das Verhältnis von Krypton zu Luft 1:20 Mill., das von Xenon zu Luft 1:170 Mill. Da die gesammelte Menge reinen Kryptons für eine Bestimmung der Gasdichte genügte, so benutzte Verf. die Gelegenheit, eine Neubestimmung auszuführen. Er fand die Dichte, bezogen auf Sauerstoff = 16, zu 40,81, woraus sich das Atomgewicht zu 81,62 (gegen 81,55 als Mittel der früheren Bestimmungen) berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 74.)

Die Isotherme der Schwefeldissoziation bei 448°. Von Gerhard Preuner.

Um Aufschluß über die Dissoziation des gasförmigen Schwefels zu erlangen, haben Biltz und Verf.¹) bei konstanter Temperatur und variablem Drucke die Gasdichte des Schwefels gemessen. Und zwar haben sie bei der Siedetemperatur des Schwefels (448°) und Drucken von 14 bis 540 mm eine derartige Dissoziationsisotherme festgestellt. Aus diesen Zahlen berechnet Verf., daß im Schwefelgase neben den Molekularstufen S₈ und S₂ auch die Molekularstufen S₆ und S₄ gleichzeitig vorhanden sind. Für die Temperatur 448° ist somit, da die Werte der Gleichgewichtskonstanten aus den Versuchen berechnet werden konnten, der Vorgang der Dissoziation in allen Stadien festgestellt worden. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 733.)

Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. III. Von W. Marckwald.

Verf. macht weitere Mitteilungen über das Radiotellur, welches er bekanntlich erhielt durch Eintauchen von metallischem Wismut oder Antimon in die salzsaure Lösung des radioaktiven Wismutchlorides (aus Joachimsthaler Pechblende) oder Fällen aus dieser Lösung durch Zinnchlorür. Durch Verarbeiten von 6 kg Wismutoxychlorid, welche etwa 2000 kg Pechblende entstammen, hat Verf. 1,5 g von diesem Radiotellur gewonnen. Die weitere Untersuchung hat gezeigt, daß es fast vollständig aus gewöhnlichem Tellur besteht, so daß der radioaktive Bestandteil sicher nur Bruchteile eines Prozentes ausmacht. Nach Ausfällung des Tellurs aus salzsaurer Lösung durch Hydrazinchlorhydrat konnte Verf. aus dem Filtrate durch Zinnchlorürlösung 4 mg eines dunklen Niederschlages abscheiden, der — wenn auch nicht ganz rein und einheitlich — die aktive Substanz darstellt. Deren chemische Untersuchung ist vorläufig noch aufgeschoben, bis mehr Material zur Verfügung steht. — In dem zweiten Teile seiner Arbeit bespricht Verf. dann noch verschiedene Beobachtungen über Polonium. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2662.)

Verstärkung chemischer Einwirkung durch die Emanationen von Gold und Platin.

Von G. T. Beilby.

Wenn ein Stück Gold- oder Platinblech auf einer Glasscheibe in einer Atmosphäre erhitzt wird, welche die Verbrennungsprodukte von Kohlengas enthält, so bildet sich auf der Glasoberfläche, die sich um das Blech herum befindet, ein Hof. Dieser Hof besteht nicht vorzugsweise aus Metallteilchen, sondern hauptsächlich aus den Zersetzungsprodukten des Glases. Wenn der Hof angehaucht wird, so löst die geringe Menge der auf der Oberfläche kondensierten Feuchtigkeit die löslichen Salze auf und macht Kieselsäure oder ein unlösliches Silicat in der Form von dünnen Häutchen und Spitzen frei. Sobald das Wasser verdunstet ist, bleibt ein krystallinischer Niederschlag auf der Glasoberfläche zurück. Durch längeres Erhitzen in obiger Atmosphäre wird die gesamte Oberfläche der Glasscheibe schwach angegriffen, aber die Stärke des Angriffs läßt sich nicht damit vergleichen, was in der nächsten Nähe des Metalles vor sich geht. Die chemische Wirkung, welcher die Bildung des Hofes zuzuschreiben ist, wird daher direkt beeinflußt durch die Gegenwart des heißen Metalles. Wie weitere Versuche gezeigt haben, scheint die Zersetzung des Glases in der Nähe der heißen Metalle ein Fall beschleunigter oder verstärkter chemischer Einwirkung zu sein, die durch die Energie der vom heißen Metall fortgeschleuderten Teilchen herbeigeführt wird. Verf. ist der Meinung, daß einige der Fälle von katalytischer Einwirkung durch Platin und andere Substanzen durch das Bestehen wirksamer Emanationen, die den Katalyten umgeben, sich erklären lassen dürften, und nicht nur durch die Berührung der Molekeln der Reagentien mit seiner Oberfläche. Verf. ist zur Beantwortung dieser Frage mit weiteren Versuchen beschäftigt. (Chem. News 1903. 88, 178.) 7

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds.

Von A. Smits und L. K. Wolff.

Es wird die Umsetzungsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd in Kohle und Kohlensäure studiert bei den Temperaturen 256°, 310°, 340° und

1) Ztschr. physikal. Chem. 1902. 39, 823.

445°. Die Reaktion verläuft bei allen diesen Temperaturen als eine monomolekulare, was durch die Annahme erklärt wird, daß die Reaktion in 2 Stufen verläuft, nämlich

I. $CO \stackrel{\longleftarrow}{\longleftarrow} C + O$ II. $CO + O \stackrel{\longleftarrow}{\longleftarrow} CO_2$,

von denen die erste Reaktion mit meßbarer, die zweite jedoch mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgt. Die Versuche von Schenk und Zimmermann²), die gefunden hatten, daß die Reaktion bei 445° bimolekular ist, werden also durch obige Angaben widerlegt. Auch wird festgestellt, daß die Reaktion, im Widerspruche mit den Resultaten Boudouards³) bei 445° deutlich umkehrbar ist. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 199.)

Über die Multirotation des Milchzuckers.

Von C. S. Hudson.

Die optische Drehung einer frisch bereiteten Milchzuckerlösung in Wasser nimmt mit der Zeit ab. Diese Multirotation führt Verf. auf die Einstellung des chemischen Geichgewichtes zwischen Milchzuckerhydrat ($C_{12}H_{24}O_{12}$), dem Handelsmilchzucker, und dem Milchzuckerlacton ($C_{12}H_{22}O_{11}$), einer von Erdmann⁴) und Schmöger⁵) entdeckten Form des Milchzuckers, zurück. Die spezifische Rotation einer frisch bereiteten Lösung des Handelsmilchzuckers ist $+85^{\circ}$, fällt aber beim Stehenlassen bis auf $+52,5^{\circ}$. Andererseits beträgt die spezifische Drehung einer frisch bereiteten Lactonlösung nur $+35^{\circ}$, wächst aber beim Stehenlassen bis auf $+52,5^{\circ}$, also bis zur endlichen Drehung des Milchzuckerhydrates. Demnach stellt sich in jeder Milchzuckerlösung in Wasser schließlich das Gleichgewicht her, das durch die Gleichung ausgedrückt wird:

 $C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftharpoons C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$ (Hydrat)

Aus der Änderung der Rotation einer Lösung des Milchzuckerhydrates mit der Zeit kann man die Summe der beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten der Umwandlung von Hydrat in Lacton und der von Lacton in Hydrat (k+k') bestimmen. Es muß daher bei gleicher Temperatur die Geschwindigkeit der Multirotation des Hydrates und des Lactons gleich sein, was durch Versuche bestätigt wird. Aus der Änderung der Rotation einer ähnlichen Lösung, welche aber das Hydrat als Bodenkörper enthält, ist es möglich, diese Summe zu spalten und beide Umwandlungsgeschwindigkeiten gesondert zu bestimmen. Aus dem Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten kann man die Gleichgewichskonstante $K = \frac{k}{k'}$ und auch die spezifische Rotation des Milchzuckerlactons berechnen und findet eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 487.) n

Über die Wirkung

anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen der Chinasäure. Von E. Rimbach und Ph. Schneider.

Das optische Drehvermögen von Oxysäuren erfährt durch Zusatz von Verbindungen des Molybdäns, Wolframs, Urans und Zirkons eine erhebliche Steigerung. Und zwar nimmt die Größe der relativen Drehungssteigerung bei den drei untersuchten Oxysäuren: Äpfelsäure, Weinsäure und Chinasäure mit der Abnahme der Anzahl alkoholischer Hydroxylgruppen in der Molekel der aktiven Säure zu. In vielen Fällen tritt ein Drehungsmaximum ein, wenn 1 Mol. Säure auf 1 Mol. des drehungssteigernden Körpers gelöst ist. Dieser Umstand weist auf die Bildung von komplexen Verbindungen hin, die ein stärkeres Drehvermögen besitzen als die freie Säure. Auch die Verbindungen von Titan, Zinn und Thor sind imstande, das Drehvermögen der Chinasäure zu steigern, während die übrigen anorganischen Verbindungen, so auch die Berylliumsalze, welche zwar die Drehung der Äpfel- und Weinsäure vergrößern, der Chinasäure gegenüber gänzlich unwirksam sind. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 467.)

Über gesättigte Lösungen schwer löslicher Salze. I. Teil: Die elektrischen Leitvermögen, zum Teil mit F. Rose und F. Dolezalek beobachtet.

Von F. Kohlrausch.

Bei der Konzentrationsbestimmung schwach löslicher — im gewöhnlichen Sprachgebrauche unlöslich genannter — Körper bietet die chemische Analyse viele Fehlerquellen, die der Messung der elektrischen Leitfähigkeit nicht anhaften. Die Umrechnung des Leitvermögens in die Konzentration bietet zwar bei verdünnten Salzlösungen mit einwertigen Ionen keine Schwierigkeit, bei zweiwertigen Ionen und um so mehr bei noch höherwertigen müssen aber die Grundlagen der Umrechnung noch festgestellt werden. Es sind daher in der vorliegenden Arbeit zunächst nur die Daten der Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen von 41 Salzen bei verschiedenen Temperaturen gegeben. Deutliche Beziehungen der Löslichkeit der Körper zu ihren sonstigen Eigenschaften treten jedoch nicht zu Tage; man muß daraus schließen, daß von den Bedingungen der Löslichkeit ein großer Teil uns noch unbekannt ist. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 197.)

D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1231.
 D. chem. Ges. Ber. 1880. 13, 2180.
 Ann. Chim. Phys. 1901. 7. Sér. 24, 5.
 D. chem. Ges. Ber. 1880. 13, 1915.

Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen. Von R. B. Denison.

Die Steelesche Methode⁶) der Bestimmung der Überführungszahlen durch die direkte Beobachtung des Verhältnisses der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen gibt, wie Verf. zeigt, unter Berücksichtigung der Kataphorese vollkommen genaue Zahlen für die einfachen Salze der Alkalimetalle, außer Lithium. Dagegen liefert die Methode bei Salzen, bei denen Komplexbildung oder Hydrolyse stattfindet, Werte, die nicht mit den Hittorfschen übereinstimmen, wohl aber einen Parallelismus mit ihnen zeigen. Die in kolloidal erstarrter Gelatine erhaltenen Zahlen sind von denen in rein wässeriger Lösung gewonnenen verschieden, doch stimmen die Werte überein, wenn die Gelatine flüssig ist. Es scheint, daß die Geschwindigkeit der Kationen in fester Gelatine im Verhältnisse zu der der Anionen verlangsamt wird. Dasselbe findet auch in sehr konzentrierten wässerigen Lösungen statt, es könnte daher sein, daß hier die spezifischen Reibungskoeffizienten der Ionen in Betracht kommen. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 575.)

Laboratoriumsnotizen.

Von Richard Meyer.

1. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes. Um das Massenwirkungsgesetz durch einen Versuch zu veranschaulichen, benutzt Verf den Zerfall der freien Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel, welcher durch Zusatz von schwefliger Säure entsprechend dem Ausdrucke $\frac{[\mathrm{H_2S_2O_3}]}{[\mathrm{H_2SO_3}]} = k \ \mathrm{zurückgedrängt}$ bezw. ganz verhindert werden kann. — 2. Darstellung des Tetramethyl-p-phenylendiamins. 20 g p-Phenylendiamin und

gedrängt bezw. ganz verhindert werden kann. — 2. Darstellung des Tetramethyl-p-phenylendiamins. 20 g p-Phenylendiamin und 20 g Methylalkohol werden im Einschlußrohr allmählich auf 170—180°, zuletzt auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Natronlauge versetzt und nach kurzem Stehen die ausgeschiedene Base über Glaswolle abgesaugt. — 3. Darstellung von Chinonchlorimid. 100 ccm einer konzentrierten Chlorkalklösung werden in einem Erlenmeyerkölbehen mit 20 ccm Äther überschichtet. Dazu läßt man die nicht zu konzentrierte wässerige Lösung von p-Amidophenolchlorhydrat aus einer Bürette zutröpfeln, während man das Kölbehen kräftig umschüttelt. Der entstehende Niederschlag von Chinonchlorimid löst sich dann sogleich im Ather auf. Das Ende der Reaktion gibt sich durch eine schmutzig rote Färbung der erschöpften Chlorkalklösung sehr scharf zu erkennen. Aus der ätherischen Lösung wird das Chinonchlorimid dann gewonnen. — 4. Künstliche Pseudomorphosen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von homogentisinsaurem Blei wurden

schwarze Nadeln erhalten, die einen Mindergehalt von einigen Prozenten gegenüber Schwefelblei zeigten. Es lag hier eine Pseudomorphose von Schwefelblei nach homogentisinsaurem Blei vor. Ähnlich wurde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerigen Suspensionen der Halogenide des Bleies schwarzes Schwefelblei erhalten, welches äußerlich die charakteristische Nadelform des Bleichlorides und -bromides bezw. die sechsseitige Tafelform des Jodbleies beibehalten hatte. — 5. Analyse eines alten Mörtels. Beim Abbruch der über 500 Jahre alten Paulinerkirche (1343 eingeweiht) in Braunschweig wurde eine Probe Mörtel entnommen und (von O. Spengler) analysiert. Sie zeigte folgende Zusammensetzung:

6. Gipsgehalt von Asphaltstein. Verschiedene Muster Asphaltstein enthielten Mengen $CaCO_3$, die zwischen 86,8 und 54,7 Proz. schwankten, und $CaSO_4$ zwischen 2,7 und 1,4 Proz. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2978.)

Quecksilberchlorid und Wasser. Von D. Strömholm. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 63.)

Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte. Von H. Freundlich. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 129.)

Beiträge zur Kinetik des Kohlenoxydknallgases. Von Hans Kühl. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 385.)

Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig. Von A. Schukarew. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 548.)

Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. Von Th. W. Richards. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 563.)

Über den Einfluß von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom. Von W. H. Mc Lauchlan. (Ztschr.

wasserstoff, Jod und Brom. Von W. H. Mc Lauchlan. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 600.)

Molekularverbindungen von Jod. Von D. Strömholm. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 721.)

Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. Von Paul von Schroeder. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 75.)

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 1902. 40, 689.

Über die Auflösung von Metallen. Von T. Ericson-Aurén und W. Palmaer. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 182.)

Das Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs. Von Edgar Wedekind?). (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 235.)

Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen. Von J. Billitzer.

(Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 307.)

Polarimetrische Untersuchungen. II. Die Rotationsdispersion in Lösungen. Von Chr. Winther. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 331.) Über die Auflösung elementarer Substanzen in ihre letzten Teilchen und über die spontane molekulare Aktivität des Radiums. Von Henry Wilde. (Chem. News 1903. 88, 190.)

Gefrierpunktskurven für binäre Systeme. Von J. C. Philip. (Chem.

News 1903. 88, 196.)

2. Anorganische Chemie. Darstellung von Sulfamid.

Von Otto Ruff.

In einer weithalsigen Pulverflasche von etwa 1 l Inhalt werden 400 g Chloroform in guter Kältemischung mit Ammoniak gesättigt; dann läßt man aus einem schief gestellten Tropftrichter, dessen Auslauf sich etwas oberhalb der Mündung der Flasche befindet, eine Mischung von 100 g Sulfurylchlorid und 100 g Chloroform zutropfen und bewirkt durch Umschwenken, daß die einfallenden Tropfen immer wieder mit frischer Ammoniaklösung in Berührung kommen. Man sättigt dann von neuem mit Ammoniak und setzt das Eintropfen fort. Diese Operationen werden wiederholt, bis alles Sulfurylchlorid zugegeben ist; schließlich sättigt man die Mischang nochmals völlig mit Ammoniak und läßt sie 24 Std. gut verschlossen stehen. Das Chloroform wird danach von der ausgeschiedenen zähen Masse abgegossen, der Rückstand auf 1000 im Trockenschranke erhitzt, bis er nur noch schwach nach Ammoniak riecht, dann mit dem 2-3-fachen Volumen heißem Sand gut verrieben und im Soxhlet-Apparate mit trockenem Essigester extrahiert. Das Sulfamid krystallisiert aus letzterem zum Teil schon während des Extrahierens, zum Teil erst nach dem Verdampfen des Essigesters; Ausbeute 8-9 g reines Sulfamid. Dieses zeigt den Schmelzpunkt 92°, korrigiert 93°. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2900.) β

Darstellung und Eigenschaften eines Rutheniumsilicides.

Von Henri Moissan und Wilhelm Manchot.

Durch Erhitzen eines Gemisches von Ruthenium in Pulverform und krystallisiertem Silicium bis auf Schmelztemperatur erhielten die Verf. ein Silicid von der Formel RuSi, welches die Dichte 5,40 bei +40 besitzt, sehr schön in pyramidal zugespitzten Prismen krystallisiert, sehr hart - es ritzt mit Leichtigkeit Bergkrystall, Topas und Rubin und gegen die meisten Agentien sehr beständig ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2993.) B

Über die Phosphormolybdänsäure.

Von M. G. Levi und E. Spelta.

Die eingehende Untersuchung der Verf. über die Zusammensetzung und die Beschaffenheit der Phosphormolybdänsäure führt für die im Vakuum getrocknete Verbindung zur Formel H₃PO₄.12 MoO₃ + 10¹/₂H₂O mit einem Molekulargewichte von 2015. Wird auch die Menge Wasser, welche die Verbindung beim Trocknen verliert, berechnet, so wird die Formel H₃PO₄. 12 MoO₃, 29 H₂O, welche mit der von Finkener übereinstimmt, erhalten. Ebullioskopische Messungen gaben für das Molekulargewicht einen um 500 schwankenden Wert infolge einer ziemlich starken Dissoziation, die auch durch die Bestimmung des Leitvermögens bestätigt wurde. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 207.)

Über das Verhalten der Vanadate in wässerigen Lösungen.

Von P. Düllberg.

Gefrierpunktsmessungen zeigen, daß dem Metavanadat das Dreifache des bisher angenommenen Molekulargewichtes zukommt, also die Formel Na₃V₃O₉. Orthovanadat ist in wässerigen Lösungen nicht existenzfähig, sondern vollkommen in Pyrovanadat und freie Natronlauge zerfallen nach der Formel 2 Na₃VO₄ = Na₄V₂O₇ + 2 NaOH. Mittels Wasserstoffsuperoxyds wurde aus Vanadin
pentoxyd die freie Hexavanadinsäure $\rm H_4V_6O_{17}$ dargestellt. Die Salze der sogenannten kondensierten Vanadinsäuren sind als die sauren Salze dieser Hexavanadinsäure aufzufassen. Insbesondere kommt dem von Roscoe untersuchten Tetravanadat Na₂V₄O₁₁ die Formel Na₃HV₆O₁₇ zu, es ist daher tertiäres Hexavanadat, während das vermeintliche Hexavanadat $Na_2V_6O_{16}$ identisch ist mit $Na_2H_2V_6O_{17}$ und daher als sekundäres Hexavanadat zu bezeichnen ist. Das neutrale Hexavanadat Na₄V₆O₁₇ ist in Lösungen nicht beständig, sondern zerfällt in Na₃HV₆O₁₇ + NaOH. Durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren wird aus den Hexavanadaten die freie Hexavanadinsäure abgeschieden. Doch ist diese sehr unbeständig und zersetzt sich in etwas konzentrierteren Lösungen rasch in Pentoxyd, welches sich als brauner Niederschlag abscheidet. Diese Zersetzung wird durch Kochen der Lösung oder Zusatz von überschüssigen Wasserstoffionen sehr be-

7) Vergl. Chem.-Ztg. 1903. 27, 948.

schleunigt. Bei noch weiterem Säurezusatze geht das Pentoxyd als Kation wieder in Lösung. Im Gegensatze zu den Phosphaten geht der Übergang in das Pyro- und Orthovanadat momentan vor sich. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 129.)

Über kolloidale Halogensilber.

Von A. Lottermoser.

In einer früheren Mitteilung 8) wurde die Darstellung der Hydrosole des Chlor-, Brom- und Jodsilbers beschrieben. Wenn sich auch Jodsilberhydrosol zum Sieden erhitzen läßt, um den von der Darstellung herrührenden Alkohol zu entfernen, so ist aber die Reindarstellung des Jodsilberhydrosoles eine umständliche Arbeit, da man genötigt ist, zuerst das Silberhydrosol nach der Schneiderschen Methode zu reinigen. Dem Verf. ist es jedoch gelungen, auf einem anderen und sehr einfachen Wege ein sehr reines Jodsilberhydrosol zu gewinnen. Deniges 9) hat eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure und deren Salzen mit Hilfe von Silbernitrat ausgearbeitet, bei welcher als Indikator etwas Jodkalium zugesetzt wird. Diese Methode ist auch bei Gegenwart von Ammoniak anwendbar. Deniges beobachtete nun, daß das aus ammoniakalischer Lösung ausgeschiedene Jodsilber beim Versuche, es abzufiltrieren, meist durch das Filter geht. Denigès half diesem Übelstande durch Zusatz von Chlorammonium ab. Diese Erscheinung hat nun keinen anderen Grund als den, daß das Jodsilber unter den Umständen, wie sie bei dieser maßanalytischen Methode obwalten, im Hydrosolzustande verbleibt, also vom Filter nicht zurückgehalten wird. Verf. hat diese Verhältnisse einer näheren Untersuchung unterworfen und gefunden, daß bei Konzentrationen, die 2 Proz. nicht überschreiten, nur Bildung des Hydrosoles namentlich dann sicher eintritt, wenn Jodkalium etwas im Überschusse bleibt, also die Silberlösung in die Jodkaliumlösung eingegossen wird. Das entstandene Hydrosol des Jodsilbers ist noch durch Elektrolyte, wie Ammoniak, Kaliumnitrat und etwas Jodkalium verunreinigt. Auf folgende Weise läßt sich das Jodsilberhydrosol vollständig ammoniakfrei gewinnen: Es setzen sich nämlich Jodkalium und Silbernitrat auch ohne Zusatz von Ammoniak, wenn nur die Lösungen nicht konzentrierter als 2-prozentig angewendet werden, derart miteinander um, daß das Hydrosol des Jodsilbers entsteht. Ganz in gleicher Weise läßt sich auch, hier natürlich aber stets in Abwesenheit von Ammoniak, das Hydrosol des Bromsilbers durch Umsetzung von Bromkalium mit Silbernitrat gewinnen, wenn man die gleichen Konzentrationen wie bei Darstellung des Jodsilberhydrosoles innehält. Merkwürdigerweise entsteht aber bei Umsetzung von Silbernitrat mit Chlornatrium usw. auch in sehr stark verdünnter Lösung stets eine in der Durchsicht bläulich getrübte Flüssigkeit, die bald Chlorsilber absetzt. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 341.)

Silberhyponitrit. Eine Berichtigung. Von Edward Divers. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2878.)

Über komplexe Silberionen. Von H. Euler. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2878.)

3. Organische Chemie.

Über ein Phenylbuten.

Von C. Harries und A. S. de Osa.

In früheren Arbeiten hatte Harries gezeigt, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe in sehr reinem Zustande durch Destillation der Phosphate von Aminen gewonnen werden können. Es scheint, als ob diese Methode auch in der aromatischen Reihe einer allgemeinen Anwendung fähig ist. Zur Darstellung des Phenylbutens gehen die Verf. vom Benzalacetoxim aus und reduzieren dieses mit Natrium und Alkohol zum Phenyl-3-aminobutan:

 C_8H_5 . $CH: CH: C(:N:OH) \cdot CH_3 \longrightarrow C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Letzteres spaltet, mit Phosphorsäure destilliert, glatt Ammoniak ab und $liefert \, das \, Phenylbuten, C_6H_5.CH: CH.CH_2 \, \, CH_3 bezw. C_6H_5.CH_2.CH_2.CH: CH_2.$ Dieser Kohlenwasserstoff ist nämlich ein Gemisch von zwei Substanzen, dem 1-Phenylbuten-(3) und 1-Phenylbuten-(1). (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2997.)

Über die Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Allylbromid: Eine neue Synthese der Vinylessigsäure.

Von J. Houben.

Bringt man 10 g Magnesium (1 Atom) mit 50 g Allylbromid (1 Mol.) in Ather zusammen, so findet zuerst eine heftige Reaktion statt. Doch bleibt ein großer Teil (4,8 g) des Metalles unangegriffen. Sättigt man jedoch vor und zu Beginn der Umsetzung die Reaktionsflüssigkeit mit trockener Kohlensäure, so wird diese bald lebhaft absorbiert. Es verläuft eine viel energischere Reaktion als bei der Einwirkung des Haloids auf Magnesium allein. Fast alles Metall wird aufgezehrt, und es entsteht ein komplexes Salz der Vinylessigsäure. Durch Spaltung dieses Körpers mittels Schwefelsäure und Destillation der ätherischen Auszüge usw. wurden 4 g (= 11 Proz., berechnet auf das angewandte Allylbromid) einer von 167-1690 siedenden Fraktion erhalten. Die wasserklare

Journ. prakt. Chem. 1897. 56, 247.
 Ann. Chim. Phys. 1895. 7. Ser. 6, 381.

Substanz war eine Säure von krotonsäureartigem Geruche, hygroskopisch und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verbrennungen ergaben mit der Formel C4H6O2 übereinstimmende Resultate. Durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat wurde das vinylessigsaure Calcium dargestellt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2897.)

Zur Kenntnis

der Fette; Lithiumsalze der höheren Fettsäuren und der Ölsäure.

Von A. Partheil und F. Ferié.

Stearinsaures Lithium, $C_{17}H_{35}COOLi$. Die alkoholische Lösung von Stearinsaure wurde mit einem geringen Überschusse von Lithiumcarbonat versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Filtrate schied sich nach dem Erkalten das Lithiumstearat in kleinen, weißen Krystallschuppen aus. In Wasser und kaltem Alkohol ist es nur sehr wenig löslich. Palmitinsaures Lithium, C15H31COOLi, analog erhalten, bildet kleine weiße, glänzende Schuppen. Myristinsaures Lithium, C13H27COOLi, und laurinsaures Lithium, C11H23COOLi, wurden ebenfalls analog in kleinen weißen Schuppen erhalten. Ö1saures Lithium, C17H33COOLi, wurde erhalten durch Fällung einer wässerigen Lösung von Kaliumoleat mit einer solchen von Lithiumacetat. Es ist in heißem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten aus; aus Alkohol in weißen Krystallbüscheln. (Arch. Pharm. 1903. 241, 545.) s

Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride.

Von Hans Kreis und August Hafner.

In ihrer ersten Mitteilung 10) haben die Verf. gezeigt, daß die von ihnen aus tierischen Fetten isolierten Krystalle gemischte Glyceride sind, und sie konnten ferner nachweisen, daß die Krystalle aus Rinder- und Hammelfett aus α -Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{18}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$ bestehen. In der entsprechend aus Schweinefett abgeschiedenen Verbindung hatten die Verf. ein β -Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, vermutet, die nähere Untersuchung ergab aber ein ganz anderes Resultat. Schon die Synthese des β -Palmitodistearins zeigte, daß dieses Glycerid nicht mit den aus Schweinefett abgeschiedenen Krystallen identisch sein konnte. Das β -Palmitostearin ist in seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Krystallform) dem α-Palmitostearin sehr ähnlich. Er krystallisiert aus Äther oder Ligroin in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Aus dem Schmelzfluß erstarrt, zeigt es deutlich zwei Schmelzpunkte, nämlich 52,20 und 620; in krystallinischem Zustande schmilzt es nur einmal bei 63°. Die weitere Untersuchung der Fettsäuren ergab bezüglich des Glycerides aus Schweinefett, daß es zwar auch Stearinsäure, aber als zweiten Bestandteil nicht Palmitinsäure, sondern eine Säure von der Formel C17H31O2 enthalten müsse. -Im zweiten Teile ihrer Mitteilung berichten die Verf. über ein synthetisch aus α-Distearin gewonnenes Oleodistearin, welches aus dem Schmelzfluß erstarrt ebenfalls zwei Schmelzpunkte, nämlich 28-30° und 42° zeigt; in krystallinischem Zustande schmilzt es nur einmal bei 420. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2766.)

Über die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf ätherische Lösungen von Leinöl in der Kälte sich bildenden Gasgemisches.

Von A. Lidow. Beim Hindurchleiten von Salpetersäureanhydrid durch ätherische Lösungen von Leinöl wird bei genügend andauernder Einwirkung ein Öl erhalten, dessen Jodzahl gleich 0 oder fast 0 ist. Das Produkt hat ein höheres spez. Gewicht als Leinöl, ist in Wasser mit gelber Farbe löslich (1,5 g in 1 l) und mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig. Beim Veraschen von kleinen Mengen, was ohne Explosion geschieht, wird ein kohliger Rückstand erhalten, der schwer verbrennt, ebenso wie ihn Eiweißkörper beim Verbrennen geben. Auffallend ist, daß die Nitrierung nicht gleichmäßig vor sich geht, statt berechneter 12,1 Proz. Stickstoff werden 8-9,7 erhalten; es verlaufen somit Nebenreaktionen. Zur Reduktion der erhaltenen Nitro- oder auch teilweise Nitrosokörper wurde Chlorzinn, Schwefelwasserstoff oder amalgamiertes metallisches Aluminium benutzt und die Operation in 2-proz. ätherischer Lösung unter starker Kühlung vorgenommen. Das Reduktionsprodukt stellt den Übergang von Fett zu Eiweiß dar. Der amidische Körper ist in Äther unlöslich und ist entweder eine dicke Flüssigkeit oder eine halbfeste oder feste gallertartige, mit dem Messer leicht zu schneidende Masse, ähnlich einem Kleister. Die feste Masse läßt sich leicht zu einem Pulver verreiben und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für fette Öle unlöslich. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder anderen Wasser entziehenden Mitteln wird ein Kondensationsprodukt erhalten, welches beim Kochen mit Wasser zu dem 10-fachen Volumen aufquillt. Die bei der Nitrierung entweichenden Gase sind, je nach dem Verlaufe der Reaktion, abweichend zusammengesetzt. Die Gase bestehen aus geringen Mengen Salpetersäureanhydrid, 0,5 Proz., 40-45 Proz. Kohlensäure, bis 35 Proz. Sauerstoff, 3-7 Proz. Stickoxyd, bis 10 Proz. Stickoxydul und 5 - 10 Proz. Stickstoff. Die Ausscheidung bedeutender Mengen Kohlensäure deutet auf eine Oxydation hin neben der Nitrierung.

10) D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 1123; Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 139.

Während bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Leinöl bei niedriger Temperatur stets mit der entweichenden Kohlensäure auch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe beobachtet werden, ist dies bei Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Leinöl in bemerkenswerter Menge nicht der Fall. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 85.)

Zur Synthese des Cholins.

Von Martin Krüger und Peter Bergell.

Die Gewinnung von Cholin aus dem zuerst von A. W. Hofmann dargestellten Trimethylaminbromäthyliumbromid, Br(CH3)3N.CH2.CH2Br, ist bisher in einfacher Weise nicht gelungen. Wie die Verf. nun gefunden haben, läßt sich der Hofmannsche Körper durch 3-4-stündiges Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf 150-160° im geschlossenen Rohre in bromwasserstoffsaures Cholin überführen. Die Gewinnung des Ausgangsmateriales haben die Verf. dadurch bedeutend vereinfacht, daß sie das freie Trimethylamin nach dem Trocknen über Calciumoxyd in auf 110-1200 erhitztes Äthylenbromid einleiten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3901.)

Synthese von Polypeptiden.

Von Emil Fischer.

Zum Aufbau höherer Polypeptide dient die Kombination folgender Reaktionen: Der Ester eines Dipeptides, z. B. der Glycylglycinester, wird mit einem halogenisierten Säurechlorid, wie Chloracetylchlorid, zusammengebracht. Aus dem so resultierenden Chloracetylglycylglycinester läßt sich durch vorsichtige Verseifung mit Alkali die entsprechende Säure Cl. CH₂. CO. NHCH₂CO. NHCH₂CO. OH bereiten; wird letztere mit starkem wässerigen Ammoniak erwärmt, so entstellt das Diglycylglycin von der Strukturformel NH2CH2CO.NHCH2CO.NHCH2CO.OH, der erste Repräsentant der einfachen Tripeptide. Diese Verbindung ist dem Glycylglycin sehr ähnlich, sie bildet ein schwer lösliches, blaues Kupfersalz, läßt sich mit Salzsäure und Alkohol verestern und wird durch Chlorkohlensäureester in das schon früher auf anderem Wege dargestellte Carbäthoxyldiglycylglycin verwandelt. Auf die gleiche Art lassen sich gemischte Tripeptide erzeugen. So wurde durch Verwendung von α-Brompropionylbromid ein Alanylglycylglycin und mittels α-Bromisocapronylchlorides ein Leucylglycylglycin dargestellt. Wesentlich vereinfacht wird die Methode durch die Beobachtung, daß man in den beiden letzten Fällen das Säurechlorid oder -bromid auch direkt mit dem Glycylglycin in alkalischer Lösung kombinieren kann. — Durch diese bequeme Synthese werden sich auch die verschiedenartigsten gemischten Dipeptide, Tetrapeptide usw. gewinnen lassen. Verf. glaubt, daß man mit der Erzeugung dieser reinen Polypeptide der Synthese der natürlichen Peptone bedeutend näher gekommen ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2982.)

Zur Kenntnis des Adrenalins.

Von H. Pauly.

Im Gegensatze zu der von Abel aufgestellten Formel C10H16NO3,1/2H2O hat Verf. bei Analysen von sorgfältigst gereinigtem Adrenalin Zahlen erhalten, die mit genügender Genauigkeit und übereinstimmend die Richtigkeit der (von Aldrich und v. Fürth ebenfalls befürworteten) Formel C9H13NO3 bewiesen haben. Adrenalin ist, wie Verf. gefunden hat, optisch aktiv, und zwar linksdrehend. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2944.)

Über Melibiose.

Von Loiseau.

Zur Darstellung vergärt man 100 ccm 10-20-proz. reine Raffinoselösung mit 1 g reiner Oberhefe, neutralisiert das siedende Filtrat, konzentriert die klare filtrierte Lösung bis 70 Proz. und impft mit einigen Splittern des Zuckers; auch kann man die Lösung bei 50 Proz. mit 1 Vol. Alkohol von 95 Proz. versetzen, absitzen lassen, dieses mehrmals wiederholen und, wenn schwache Trübung eintritt, bei 15-200 stehen lassen und nur in Pausen etwas weiteren Alkohol zufügen. Melibiose bildet schöne, große Krystalle der Formel C12H22O11 + 2H2O, die viermal schwächer süß schmecken als Zucker; die Löslichkeit in Wasser ist bei 150 zweimal kleiner als die des Zuckers, wächst rasch mit steigender Temperatur und wird bei 750 fast unbegrenzt; die Löslichkeit in Alkohol von 95 Proz. ist bei 150 gering (2-2,4 Proz.), die in Alkohol von 33 Proz. 5-6 mal größer. Die Melibiose enthält 9,5 Proz. Krystallwasser und schmilzt darin beim Erhitzen im Einschlußrohre bei 75°; fein gepulvert und in dünner Schicht sehr allmählich auf 70-110° erwärmt, gibt sie alles Wasser ab, rasch erhitzt aber erweicht sie oberhalb 1100 und wird bei 1200 flüssig. Die entwässerte Masse nimmt aus feuchter Luft 19 Proz. Krystallwasser auf, gibt aber die Hälfte beim Stehen in trockner Luft rasch wieder ab und wird dabei wieder krystallinisch. Löst man 2 g Melibiose bei 15-180 in Wasser, so zeigt sich starke Multirotation. Berechnet man stets auf das Hydrat, so findet man beim Lösen wasserhaltiger bezw.-freier Substanz anfangs $\alpha = +20.7$ bezw: $\alpha=+24,4^{\circ}$, und binnen 24 Std. steigt ersterer Wert langsam auf $+23,7^{\circ}$, während letzterer auf denselben Betrag $+23,7^{\circ}$ fällt. Säuren und Alkalien ergeben sofort den konstanten Wert. Bleiessig vermindert die Rotation um 60 Proz.; setzt man der klaren Lösung vorsichtig Kaliumsulfat zu, so wird alle Melibiose gefällt. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1050.)

Ein großer Teil dieser Angaben ist in Deutschland durch die Untersuchutzen Bau längst bekannt. λ

Nachtrag zur Mitteilung über Oxydationen mit Ozon¹¹). Von C. Harries.

Läßt man längere Zeit ozonisierten Sauerstoff durch Jodbenzol streichen, so färbt sich letzteres braun, und beim Verdunsten des unveränderten Jodbenzols hinterbleibt ein fester, brauner Körper. Wird dieser mit Chloroform und wenig verdünnter Salzsäure behandelt, dann scheidet sich Jodosobenzol in schönen Nadeln aus. Die Bildungsweise hat nur theoretisches Interesse insofern, als man eigentlich, entsprechend der Bildung von Jodsäureanhydrid aus Jod durch Ozon, diejenige von Jodobenzol aus Jodbenzol erwarten sollte. — Weiter ergänzt Verf. seine frühere Mitteilung dahin, daß die Aldehyde der aromatischen Reihe, wenn sie lange genug mit Ozon behandelt werden, in die zugehörigen Säuren verwandelt werden, die der aliphatischen Reihe allerdings fast gar nicht; so gibt z. B. Benzaldehyd Benzoesäure. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2996.)

Über aromatische Disulfinsäuren.

Von J. Tröger und W. Meine.

Von den Disulfinsäuren der Benzolreihe ist die m-Benzoldisulfinsäure die einzige, die sich in der Literatur erwähnt findet, über ihr Verhalten sind aber widersprechende Angaben gemacht worden. Die Verf. haben nun außer der m-Benzoldisulfinsäure auch noch weitere aromatische Disulfinsäuren dargestellt und untersucht, so die p-Benzoldisulfinsäure, die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure und eine Naphthalindisulfinsäure. Es zeigte sich, daß die aromatischen Disulfinsäuren bedeutend leichter in Wasser und schwerer in Ather löslich sind als die bisher bekannten Monosulfinsäuren. Während letztere meist entweder direkt fest und krystallinisch aus ihren Salzlösungen durch Mineralsäuren abgeschieden werden oder aus ätherischer Lösung sich krystallinisch gewinnen lassen, konnten die m-Benzoldisulfinsäure, sowie die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure nur als ölige Verbindungen erhalten werden, die p-Benzoldisulfinsäure erwies sich allerdings als fest, ohne jedoch besondere Krystallisationsfähigkeit zu zeigen. Die bleichende Wirkung, welche freie Monosulfinsäuren Lackmuspapier gegenüber besitzen, weisen die obengenannten Disulfinsäuren nahezu in gleichem Maße auf. Analog den Monosulfinsäuren verhalten sich die Disulfinsäuren in wässeriger Lösung, indem sie beim Erhitzen eine Spaltung in Disulfoxyde und Sulfosäuren erfahren. Abweichend von den Monosulfinsäuren war das Verhalten der Disulfinsäuren dem Jod gegenüber. Disulfinsaure Salze werden durch Jod oxydiert. Die Derivate der bisher untersuchten Disulfinsäuren sind im allgemeinen weniger geneigt, gut krystallisierende Körper zu bilden, als die Monosulfinsäuren. Dies gilt besonders für die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 313.)

Einwirkung des Phosphors auf organische Verbindungen. I. Von H. Wichelhaus.

Phosphor wirkt auf organische Verbindungen zunächst derart ein, daß er Sauerstoff entzieht, doch ist die Reaktion von Nebenvorgängen begleitet und je nach den Umständen verschieden. Erhitzt man z. B. β -Naphthol unter gewöhnlichem Drucke, also im offenen Gefäße, aus welchem man die Luft durch Kohlensäure verdrängt, mit rotem Phosphor auf etwas über 200°, so entsteht als Hauptprodukt Dinaphthyloxyd, $C_{10}H_7$. O. $C_{10}H_7$, daneben Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure: $2P+6\beta$ - $C_{10}H_8O=H_3PO_3+PH_3+3C_{20}H_{14}O$.

Führt man aber diese Reaktion im geschlossenen Rohre aus, wobei also der Phosphorwasserstoff mit zur Wirkung kommt, so entsteht als Hauptprodukt Naphthalin in einer Ausbeute von $^2/_3$ des angewendeten Naphthols. Daraus leiten sich zwei Nutzanwendungen ab: Man kann durch geeignete Einwirkung von Phosphor auf organische Verbindungen Kondensationsprodukte erzielen. Man kann ferner den Vorgang benutzen, um Konstitutionsfragen zu entscheiden, und zwar nicht nur, indem man den Kohlenwasserstoff aus der sauerstoffhaltigen Verbindung darstellt oder überhaupt den Sauerstoff vollständig entzieht, sondern unter Berücksichtigung dabei entstehender Zwischenprodukte. Denn die letzteren sind bei näherer Untersuchung isomerer Verbindungen verschieden: α -Naphthol gibt als Endprodukt der Reduktion leicht Naphthalin, außerdem aber Dinaphthylenoxyd: $4P + 6 \alpha$ - $C_{10}H_{18}O = PO_3H_3 + 3PH_3 + 3C_{20}H_{12}O$.

 $4P+6 \alpha$ -C₁₀H₁₈O = PO_3 H₃ + $3PH_3$ + $3C_{20}$ H₁₂O. — Man kann aber auch auf diesem Wege zu phosphorhaltigen Produkten kommen, wie Verf. am Phenol zeigt. Aus diesem entstand, wenn die Erhitzung im geschlossenen Glasrohre stattfand, ein bei $193-194^{\circ}$ siedendes Öl, welches Phosphor enthielt. (D.chem.Ges.Ber.1903.36, 2942.) β

Synthese des Cumarans (Hydrocumarons) und seiner Homologen. Von R. Stoermer und Fr. Göhl.

Die Synthese des Cumarans und seiner Homologen gelang den Verf. durch Anwendung der Fittigschen Synthese auf die Umsetzungsprodukte von o-Bromphenolsalzen mit Äthylenbromid, wobei unter intramolekularer

11) Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 172.

Kondensation die gewünschten Verbindungen, und zwar mit steigendem Molekulargewichte in besserer Ausbeute, entstehen:

15 g Bromäthyl-o-bromphenoläther werden in wasserfreiem Äther mit 3 g Natrium in Drahtform in der Kälte behandelt. Es wurden 10 Proz. Cumaran erhalten. Auch der Bromäthyl-o-chlorphenoläther gab nach der gleichen Methode Hydrocumaron, jedoch in noch geringerer Ausbeute. — Weiter wird noch über die entsprechende Darstellung von 4-Methylcumaran und 4,6-Dimethylcumaran berichtet. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2873.)

Über einige Kondensationen mit Citronellal. (Vorläufige Mitteil.) Von H. Rupe und Walther Lotz. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2796.)

Über das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummohr. — Über das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver. Von E. Knoevenagel und W. Heckel. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2816, 2823.)

Über das Verhalten des Benzoins bei höheren Temperaturen und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen. Von E. Knoevenagel und A. Tomasczewski. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2829.)

Über das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr. Von E. Knoevenagel und J. Fuchs. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2848.)

Über das Verhalten des $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr. — Über das Verhalten des symm. β -Diphenylbernsteinsäurenitrils bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr. Von E. Knoevenagel und B. Bergdolt. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2861.)

Über einige 1-Acyloumarone und die Aufspaltung des 1-Acetyloumarons. Von R. Stoermer und M. Schäffer. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2863.)

Über α -Piperidylessigsäure und über die Kondensation von γ -Pikolin und α,α' -Dimethylpyridin mit Formaldehyd. Von Wilhelm Koenigs und Gustav Happe. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2904.)

Über einige Derivate des Chrysazins und Hystazarins. Von H.

Schrobsdorff. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2936.)

Über einige Chrysazinderivate. Von F. Wölbling. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2941.)

Zur Konstitution der Phthaleïnsalze. — Fluoreszenz und chemische Konstitution. Von Richard Meyer. Über diese beiden Arbeiten ist bereits in der "Chemiker-Zeitung" 12) berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2949, 2967.)

Über die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid.

Von G. Schroeter. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3005.)

Die Reduktion des Benzal- α -nitroacetophenons. — Über die Bildung eines 1,2-Dioxims durch Anlagerung von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung. Von H. Wieland. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3015, 3020.)

Über das Allyl-α-m-xylylsulfon. Von J. Tröger und W. Hille.

(Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 309.)

Zur Konstitution der Abietinsäure. Von A. Tschirch und B. Studer. (Arch. Pharm. 1903. 241, 523.)

4. Analytische Chemie.

Beiträge zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks. Von R. Nowicki.

Verf. empfiehlt folgende Abänderung der Eschkaschen Methode: 1 g fein gepulverte Kohle oder Koks und 2 g Soda und Magnesia (1:2) werden im Platintiegel mit einem Platindraht gemischt, dann stellt man in der Mitte der Masse einen vertikalen Kanal her, erhitzt die untere Tiegelhälfte schwach zum Glühen, leitet Sauerstoff durch den Tiegeldeckel (Rose-Tiegel) ein, rührt alle 5 Min. um und stellt jedesmal den Kanal wieder her. Nach 20—30 Min. ist die Verbrennung vollendet. Man behandelt den Tiegelinhalt mit Wasser, erwärmt, filtriert, säuert schwach an, fällt mit Chlorbaryum und berechnet den Schwefel. Dauer $3-3^{1}/_{2}$ Std. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 1141.)

Die Modifikation ist für Koks jedenfalls ganz brauchbar!

Abscheidung und quantitative Bestimmung von Selen und Tellur. Von G. Pellini.

Wird eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Selenigund Tellurigsäureanhydrid mit gesättigten Lösungen von saurem Ammoniumtartrat, Weinsäure und Hydrazinsulfat versetzt, so wird das Selen auch in der Kälte reduziert und abgeschieden, während das Tellur in Lösung bleibt. Die Reduktion vollzieht sich jedoch in glatterer Weise in 1-2 Std. bei einer zwischen 50 und 60° schwankenden Temperatur. Zum Schlusse kann die Temperatur noch weiter erhöht werden, um den Niederschlag einzuengen. Der überstehenden, klaren und farblosen Flüssigkeit wird noch eine kleine Menge Hydrazinsulfat

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 969, 970.

hinzugefügt, um festzustellen, daß die Abscheidung des Selens eine vollkommene ist; dann wird das Selen in ein gewogenes Filter oder in einen Goochschen Tiegel gebracht, mit warmem Wasser und später mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Man kann das Hydrazinsulfat nicht durch das Chlorhydrat ersetzen, weil bei dem Gebrauche des letzteren auch das Tellur sich niederschlägt. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird Tellur durch einen Strom Schwefelwasserstoff abgeschieden, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann Filter und Niederschlag in einem Tiegel mit rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1,52) behandelt, die überschüssige Säure auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in Salzsäure gelöst. Der Lösung fügt man Chlorbaryum hinzu, um die aus der Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure abzuscheiden; endlich wird in der filtrierten Lösung das Tellur mittels Hydrazin-chlorhydrates niedergeschlagen, dieser Niederschlag auch auf einem Filter schnell mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Die Ergebnisse sind recht genau. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 1. Vol., 515.)

Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl im Kreatin.

Von C. Beger, G. Fingerling und A. Morgen. Auf die Untersuchungen von Fr. Kutscher und H. Steudel über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, bei welchen sie zu dem Resultate gelangten, daß diese Methode für die Untersuchung von Kreatin, Kreatinin, Harnsäure, Lysin, Histidin nicht brauchbar sei, haben die Verf. Kreatin nach dem Verfahren untersucht, welches von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen befolgt wird. Die Befunde zeigen, daß auf diese Weise stets richtige Zahlen erhalten wurden. Es liegt daher gar kein Grund vor, die Brauchbarkeit der Kjeldahlschen Methode, wenn sie so ausgeführt wird, wie sie ausgeführt werden soll, für die Untersuchung des Kreatins anzuzweifeln. Es sind auch keine Vorarbeiten zur Ermittelung des Optimums, wie Kutscher und Steudel meinen, erforderlich; sobald man die Methode richtig ausführt, erhält man, wie die außerordentlich große Zahl der nach dieser Methode bisher untersuchten sehr verschiedenartigen Substanzen wohl genügend erwiesen hat, auch unter allen Umständen richtige Resultate. Die Verf. haben die übrigen von Kutscher und Steudel geprüften Substanzen nicht untersucht, glauben aber, daß es sich auch bei diesen ebenso verhalten wird wie beim Kreatin. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 329.)

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Von H. Malfatti.

Da Kutscher und Steudel die Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl für physiologische Zwecke stark zweifelhaft gemacht haben, teilt Verf. mit, daß er bei Kreatin und speziell Kreatinchlorzink nach Kjeldahl stets richtige Werte gefunden habe. Er verfuhr folgendermaßen: Die Substanz wird im Kjeldahl-Kolben, gewöhnlich ohne Zusatz von Kupfersulfat oder Quecksilber, mit etwas weniger Schwefelsäure, als gewöhnlich vorgeschrieben ist, verkocht, bis sie sich in eine ruhig siedende braune Flüssigkeit verwandelt hat. Dann läßt man den Kolben erkalten und fügt eine ausreichende Menge wässeriger Lösung von Kaliumpermanganat zu und erhitzt wiederum bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers und vollen Entfärbung. Aus den weiteren Ausführungen geht hervor, daß bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl die abschließende Oxydation am besten mit wässeriger Permanganatlösung durchgeführt wird, vielleicht auch mit Quecksilber oder mit Kupfersulfat unter Anwendung langer Siedezeit, nicht aber mit festem Permanganat. Unter Anwendung dieser Modifikation hat Verf. seit Jahren sehr zahlreiche Kjeldahl-Bestimmungen durchgeführt, und es hat sich niemals ein Grund zur Klage ergeben, besonders auch inbezug auf Übereinstimmung von Doppelanalysen. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 467.)

Verbesserungen bei der Kupfertitration mit Cyankalium.

Von Thorn Smith.

Verf. hat die Kupfertitration in folgender Weise abgeändert: Von Material mit einem Kupfergehalte bis 10 Proz. nimmt man 2 g, von 10-25 Proz. 1 g, über 25 Proz. $^1\!/_2$ g, von Schlacken usw. 5 g. Man löst im Becherglase mit Salz- und Salpetersäure, dampft etwas ein, setzt 10 ccm Schwefelsäure zu und verdampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nun kühlt man ab, verdünnt mit 75 ccm Wasser und gibt 2 Streifen Aluminiumblech (kupferfrei!) hinein (5 cm mal 1,25 cm), kocht stark, bis die blaue Kupferfarbe verschwunden ist, und prüft die Beendigung der Ausfällung durch Zusatz von 10-15 ccm Schwefelwasserstoffwasser. Tritt keine Schwärzung ein, so kann die Filtration beginnen, im anderen Falle kocht man weiter, bis alles Schwefelkupfer sich zusammenballt. Dann nimmt man einen Goochtiegel, legt Filtrierpapier ein, bringt ihn an eine Saugvorrichtung und filtriert. Geht die Filtration langsam von statten, so setze man einige Tropfen Flußsäure im Tiegel und im Becherglase zu. Das Filtrieren muß sehr rasch vor sich gehen, man wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nach. Im Becherglase brauchen nur die

Aluminiumstreifen zu bleiben. Diese und die anhängenden Reste löst man in 5 ccm Salpetersäure, bringt aus dem Tiegel Filtrierpapier und Niederschlag mit einem Platindrahte in ein anderes Becherglas, spült den Tiegel mit der zuerst erhaltenen Säurelösung aus und wäscht das Becherglas mit 10-15 ccm Bromwasser nach. Man erhitzt zum Sieden, vertreibt das Brom, setzt 10 ccm Ammoniak zu und kühlt ab. Die verdünnte Lösung wird dann mit Cyankalium (50 g 98-proz. KCN in 2400 ccm) titriert. Verf. läßt Papier, Rückstand, Eisenhydroxyd ruhig in der Lösung und behauptet, daß sich eine solche trübe Lösung besser titriere als eine klare. Man läßt erst sehr rasch zufließen, bis die Farbe blaß wird, wartet dann 1/2 Minute und titriert vorsichtig fertig. Eine Gelbfärbung zeigt an, daß man zu viel Cyankalium zugesetzt hat. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 581.)

Über eine Methode zur Trennung des Kobaltes vom Nickel und die volumetrische Bestimmung des Kobaltes.

Von R. L. Taylor.

Seit langer Zeit ist es bekannt, daß Kobalt aus seiner Lösung als ein höheres Oxyd durch Baryum-, Strontium- und Calciumcarbonat in Gegenwart von Chlor oder Brom ausgefällt wird. Rose hat dieses Verhalten als Mittel zur Trennung des Kobaltes vom Nickel vorgeschlagen. Verf. hat nun gefunden, daß Kobalt, wenn man eine vollkommen neutrale und nicht zu konzentrierte Lösung benutzt, quantitativ als ein schwarzes Oxyd in 5 oder 10 Min. entweder durch Baryumoder Calciumcarbonat in Gegenwart von Bromwasser ausgefällt wird. Er hat die Zusammensetzung des gefällten schwarzen Kobaltoxydes bestimmt, sie nähert sich sehr den Formeln CooO14 und Co7O11. Verf. vermutet, daß die Zusammensetzung gleichartig genug ist, um das Oxyd zur volumetrischen Bestimmung des Kobaltes benutzen zu können, indem man die Jodmenge ermittelt, welche frei wird. Bisherige Versuche mit Kobalterzen haben in dieser Hinsicht befriedigende Resultate geliefert. (Chem. News 1903. 88, 184.)

Zur Praxis der Alkylbestimmung.

Von Herman Decker.

Verf. macht Mitteilungen über einen Apparat, der für Alkylbestimmungen nach Zeisel konstruiert wurde und sich seit einem Jahre im Laboratorium bewährt hat. Die Berührung der Jodwasserstoff- und Essigsäure mit den Korkverbindungen ist dabei vermieden, und der ganze Apparat samt der Vorlage mit alkoholischer Silbernitratlösung kann an einem Stativ befestigt werden. Weiter macht Verf. darauf aufmerksam, daß man bisweilen nur dann scharfe und sichere Resultate erhalten kann, wenn man gesättigte Jodwasserstoffsäure anwendet. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2895.)

Über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin.

Von J. Tröger und W. Hille.

Gelegentlich ihrer Versuche, die m-Toluolsulfinsäure, C7H7SO9H, nach der bekannten Methode von Gattermann aus m-Toluidin zu bereiten, machten die Verf., als zur Diazotierung des Amidokörpers ein nicht allzu großer Säureüberschuß verwendet worden war, die auffallende Beobachtung, daß beim nachträglichen Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure in die saure Diazolösung sehr bald eine Rotfärbung und schließlich eine stark voluminöse Abscheidung eines roten Körpers eintrat. Weitere Versuche zeigten, daß eine außerordentlich große Neigung zur Bildung dieses roten Körpers auch in einer Lösung vorhanden ist, die relativ viel überschüssige Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) aufweist, und daß man nur dann mit Hilfe der bekannten Gattermannschen Methode zu der m-Toluolsulfinsäure gelangen kann, wenn man einen außerordentlich großen Säureüberschuß von vornherein in der zu diazotierenden Aminlösung zugegen sein läßt. Um nun zu dem oben erwähnten Körper zu gelangen, braucht man nur das m-Toluidin in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung zu diazotieren und in die gut gekühlte Diazolösung schweflige Säure einzuleiten. Die Bildung des roten Produktes erfolgt auch, wenn man eine kalte Diazolösung von m-Toluidin mit wässeriger schwefliger Säure versetzt. Übergießt man den roten, durch Auskochen mit Wasser gereinigten Körper mit einer warmen, konzentrierten wässerigen Lösung von essigsaurem Kalium und vollendet eventuell durch ganz gelindes Erwärmen die Umsetzung, so entsteht das dunkelgelbe Kaliumsalz, aus welchem sich die in rubinroten prismatischen Nadeln krystallisierende Sulfosäure abscheiden läßt. In den Alkalisalzen dieser Sulfosäure liegt nun ein höchst empfindlicher Indikator vor, der in seinen Eigenschaften und auch wohl in der Färbung der freien Sulfosäure dem bekannten Helianthin gleicht, was Empfindlichkeit anbelangt, dieses aber noch übertrifft. Die Verf. nehmen für den roten Körper, eine Sulfosäure, die Formel an: $C_7H_6 < N = N \cdot C_7H_5(NH_2)_2$. (Journ. prakt. Chem. 1903. 68, 297.)

Gewichtsanalytische Bestimmung des Zimtaldehydes. Von J. Hanus.

Zur quantitativen Bestimmung des Zimtaldehydes, und zwar sowohl im Zimtöle, als auch in der Zimtrinde eignet sich in ausgezeichneter

Weise das von W. Kerp und Unger aus Hydrazinhydrat und Oxam-CO-NH-NH2 äthan dargestellte Semioxamazid welches mit Zimt-CO-NH, aldehyd das Semioxamazon dieses Aldehydes:

CO.NH.N = CH.CH = CH.C6H5

CO-NH. eine weiße, in Wasser unlösliche Masse, bildet. Handelt es sich um die Bestimmung des Zimtaldehydes im Zimtöle, so werden in einem Erlenmeyerkolben 0,15—0,2 g des Öles mit 85 ccm Wasser zu einer Emulsion angeschüttelt und mit 0,25—0,35 g des Semioxamazides, welches man in 15 ccm heißem Wasser gelöst hat, versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Std. stehen gelassen. Das abgeschiedene Semioxamazon filtriert man in einen gewogenen Goochtiegel ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet den Niederschlag 4-5 Std. bei 105°. Durch Multiplikation des gewogenen Semioxamazons mit 0,6083 findet man die entsprechende Menge Zimtaldehyd. Die im Ceylon-Zimtöle vorkommenden geringen Mengen anderer Aldehyde und von solchen Körpern, welche keinen Aldehydcharakter haben, üben keinen bemerkenswerten Einfluß auf das Resultat aus. Zur Bestimmung des Zimtaldehydes im Zimt genügen schon 5-8 g, welche als feines Pulver angewendet und im Wasserdampfstrome destilliert werden. Sobald 400 ccm übergegangen sind, unterbricht man die Destillation, schüttelt das Destillat 3-4 mal mit Ather aus und verdampft den Ather bei 60-70°. Der hierbei entstehende Verlust soll nur etwa 2 Proz. betragen, während das Verdunsten des Athers bei gewöhnlicher Temperatur infolge einer stattfindenden Oxydation des Zimtaldehydes größere Analysenfehler nach sich ziehen würde. Die Bestimmung des Zimtaldehydes in dem ätherischen Eindampfrückstande erfolgt in der oben beschriebenen Weise. Zimtöle des Handels ergaben nach dieser Bestimmungsweise einen Aldehydgehalt von 80,4 bezw. 46,8 Proz., Öle einer bekannten Fabrik einen solchen von

78,7—83,3 Proz. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 817.) st Einfluß der Temperatur auf die Polarisation. Von Prinsen Geerligs.

Infolge dieses Einflusses geben die in Europa mit Normalquarzplatten bei 200 eingestellten Polarimeter in Java bei 300 zwar noch richtige Ablesungen für diese Platten, aber nicht mehr für die äquivalente Normal-Zuckermenge, vielmehr erhält man für 26 g chemisch reinen Zucker statt $\pm 100^\circ$ nur $\pm 99,7^\circ$, die Differenz ist also für $\pm 1^\circ$ C. +0,03°. Zur Korrektur empfiehlt es sich, die Röhren von 100, 200 und 400 mm Länge durch solche von 100,25, 200,50 und 401 mm zu ersetzen. (D. Zuckerind. 1903. 28, 1644.)

Normalgewicht für Zuckeranalysen.

Von Dupont.

Verf. empfiehlt neuerdings, das in Frankreich übliche Gewicht (16,29 g), sowie das in der ganzen übrigen Welt übliche deutsche (26 g) aufzugeben, das Einheitsgewicht 20 g einzuführen, die Skalen der Polarimeter entsprechend abzuändern und die Tabellen in passender Weise umzurechnen. (Ztsehr. Zuckerind. 1903. 53, 655.)

Reinheit des Rübensaftes.

Von Lichowitzer.

Verf. bestimmte die Saftreinheit nach einer kombinierten Methode, die er als jene nach "Krause-Pellet-Löwenberg-Wojcicki" bezeichnet, konnte aber zwischen ihr und der Reinheit des Diffusionssaftes keinerlei gleichmäßige Abhängigkeit finden und gelangt zu dem Ergebnisse, daß alle bisher bekannten Verfahren unzureichend sind. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1006.)

Über Bleiessig-Klärung.

Von Vermhuren.

Verf. teilt Gonnermanns Ansicht, daß eine Korrektur für den Bleiessigniederschlag bei der Analyse von Zuckerlösungen nicht nötig ist. (Zentralbl. Zuckerind. 1903. 12, 59.)

Über Raffinose-Bestimmungen.

Von Davoll.

Verf. bespricht die Beobachtungen von Reinhardt und von Wiske, erörtert die Vorzüge und Fehlerquellen der verschiedenen bisher vorgeschlagenen analytischen Methoden und empfiehlt, der genau nach Clerget hergestellten invertierten Lösung bei 690 1 g Zinkstaub zuzusetzen, wobei man binnen 3-4 Min. eine völlig entfärbte Lösung erhält, deren Rotation genau dieselbe ist wie nach Clergets ursprünglicher Methode. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1041.)

Beitrag zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase. Von Ernst Ruppin. (Wissenschaftl. Meeresunters., herausg. v. d. Kommiss. z. Unters. d. deutschen Meere in Kiel u. d. Biol. Anst. auf Helgoland. Abt. Kiel. 1903. N. F. 7, 139.)

Über Methoden zur Bestimmung von Harnstoff. Von A. Hoffmann.

(Pharm. Zentralh. 1903. 44, 733.)

Nahrungsmittelchemie.

Die Konservierung des Hackfleisches mit (neutralem) schwefligsaurem Natrium.

Von E. Altschüler.

Verf. fand im Gegensatze zu anderen Autoren, daß Natriumsulfit nicht nur dem Fleische ein frischeres Aussehen erhält, sondern tatsächlich konservierend wirkt. Die Vermehrung der Bakterien wird aufgehalten und parallel damit das Auftreten der Fäulnis, die sich durch Aussehen, Geruch und durch die Ammoniakabspaltung zu erkennen gibt. Der konservierende Einfluß ist noch bei einem Zusatze von 0,05 Proz. des Salzes erkennbar, äußert sich am deutlichsten bei 0,5 Proz. und scheint darüber hinaus nicht wesentlich zuzunehmen. Er steigt mit fallender und fällt mit steigender Temperatur. Allerdings macht auch Verf. das Bedenken geltend, daß das mit Sulfit versetzte Fleisch im Aussehen und Geruch noch keine wesentlichen Veränderungen erkennen läßt zu einer Zeit, wo bakteriell und chemisch Zersetzungsvorgänge nachweisbar sind, daß mithin der Zusatz zu Täuschungen über die wahre Beschaffenheit des Fleisches führen kann; aber es geht aus dieser Untersuchung hervor, daß die Zersetzung in diesem Stadium einen anderen Charakter hat als bei der Fäulnis ohne Sulfitzusatz (und es wäre danach doch wohl erst zu erweisen, ob diese Art Zersetzung das Fleisch wirklich minderwertig macht). (Arch. Hyg. 1903. 48, 114.)

Die Xanthinkörper des Fleischextraktes.

Von K. Micko.

Da die Erkennung der einzelnen Xanthinkörper bei der Beurteilung von Extrakten bezüglich deren Herkunft von Wert sein kann, hat Verf. zunächst einen Gang zur Bestimmung der Xanthinkörper im Fleischextrakte ausgearbeitet. Man verfährt hierbei in folgender Weise: Das in Wasser und Schwefelsäure gelöste Extrakt wird zur Abscheidung der Xanthinkörper in der schon früher beschriebenen Weise 13) mit Natriumbisulfit- und Kupfersulfatlösung versetzt, der ausgewaschene Niederschlag in salzsäurehaltiges Wasser eingetragen und heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt, um eine Abscheidung der Xanthinbasen zu verhüten. Die vom Kupfersulfid abfiltrierte Lösung versetzt man nach dem Eindampfen mit Ammoniak und trägt das Filtrat von dem hauptsächlich aus Calciumphosphat bestehenden Niederschlage unter Umrühren in eine ammoniakalische Silberlösung ein. Nach einigen Stunden wird der Silberniederschlag abfiltriert, zunächst mit stark verdünntem Ammoniak, alsdann mit Wasser gewaschen und schließlich nach erfolgtem Aufschlämmen in salzsäurehaltigem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber liefert einen braunen Eindampfrückstand, welcher am besten in der Weise gereinigt wird, daß man 3 g Trockenrückstand in 1200 ccm siedend heißem Wasser löst und mit 40 ccm Bleiessig und so viel Ammoniak versetzt, daß die Flüssigkeit entfärbt erscheint. Beim Eindampfen der vom Bleiessigniederschlage abfiltrierten, mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung scheidet sich Hypoxanthin krystallisiert ab. Um das Xanthin, welches sich in dem Bleiessigniederschlage vorfindet, zu isolieren, wird der letztere mit heißem Wasser und Essigsäure behandelt, alsdann Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Xanthin aus dem Filtrate von dem Bleisulfidniederschlage nach dem Eindampfen als Silberverbindung abgeschieden. Diese zersetzt man mit Schwefelwasserstoff, filtriert das Schwefelsilber ab und reinigt den Xanthin enthaltenden Eindampfrückstand durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Einen weiteren Bestandteil des Fleischextraktes, welcher bisher noch nicht beobachtet wurde, bildet das Adenin. Man fällt dieses mittels einer 1,1-proz. Pikrinsäurelösung, nimmt den Niederschlag alsdann mit heißer verdünnter Salzsäure auf, entfernt die Pikrinsäure mittels Toluols und scheidet die Xanthinkörper mit ammoniakalischer Silberlösung ab. Die Reinigung des Adenins geschieht mittels Bleiessigs und Ammoniaks; vor dem Eindampfen des mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrates des Bleiessigniederschlages muß Ammoniak in geringem Überschusse hinzugefügt werden, da freie Essigsäure die Krystallisation des Adenins zu verhindern scheint. Nach den Untersuchungen des Verf. bildet das Hypoxanthin den vorwiegenden Bestandteil der im Fleischextrakte sich vorfindenden Xanthinkörper, während Xanthin darin nur in geringer Menge vorkommt. Guanin, welches im Rindsmuskel nachgewiesen wurde, konnte im Fleischextrakte überhaupt nicht ermittelt werden, ebensowenig Carnin. Bezüglich des letzteren ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Carnin bei der Einwirkung der heißen verdünnten Schwefelsäure oxydiert und wahrscheinlich in Hypoxanthin übergeführt wird. (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußm. 1903. 6, 781.)

Untersuchung des Fettes von Sorghum.

Von N. Andrejew.

Untersucht wurde das Fett von Sorghum cernuum, welches in Turkestan am verbreitetsten ist. Die untersuchten Samen stammten aus Neu-Margelan. Die gemahlenen Samen wurden bei 85-950 getrocknet und mit Petroleumäther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Fett durch Hindurchleiten von trockenem Wasserstoff

¹³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 125.

getrocknet; es stellte eine gelbe vaselinähnliche Masse, nur etwas härter, vor, von schwach saurer Reaktion und eigenartigem Geruch. Der Schmelzpunkt war 39-40°, das spez. Gewicht bei 15° C. 0,9282. Das Fett gehört zu den langsam trocknenden Ölen. Die Verseifungszahl war 172,1, woraus das Molekulargewicht von 312,5 berechnet wurde. Die Hehnersche Zahl war 96,1; die Menge der freien Fettsäure durch direkte Titration nach Burstyn bestimmt, betrug 7,8 Proz., durch Verseifung mit kohlensaurem Alkali und die Unlöslichkeit der Seife in Ather bestimmt, 27 Proz. freier Fettsäure. Die Bestimmung des Lecithins aus der Phosphorsäure nach Zerstörung der organischen Substanz ergab 0,23 Proz. Die Jodzahl betrug 98,89, ging aber beim Aufbewahren in 3 Monaten auf 55,42 herunter. Die Reichert-Meißlsche Zahl betrug 2,1. Aus dem Fette konnten Säuren isoliert werden, die bei 43-44° schmelzen und die Jodzahl 101,63 hatten. Der Säurekoeffizient war 175,6. In den flüchtigen Fettsäuren konnte Ameisen- und Valeriansäure festgestellt werden, auch erschien Caprin- und Laurinsäure wahrscheinlich. Die Oxysäuren betrugen, nach Benedikt und Ulzer bestimmt, 9,64, nach Lewkowitsch 6,85. An festen Fettsäuren wurden 72,72 Proz. erhalten, welche bei 51° C. schmolzen und die Jodzahl 65,01 aufwiesen. Die flüssigen Fettsäuren schmolzen bei 21-220 und gaben eine Jodzahl von 148,08. Seine Resultate zusammenfassend, gibt Verf. an, daß 96 Proz. des extrahierten Fettes aus Erucasäure bestehen, ferner geringe Mengen Oleïn-, Ricinoleïn- und Leinölsäure vorhanden sind. Somit hat das Fett des Sorghums einerseits Ähnlichkeit mit dem Fett des Hafers, andererseits mit dem des Mais. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 186.)

Über die Schwankungen der Eiweißstoffe der Kuhmilch im Verlaufe einer Laktation.

Von A. Trunz. Die von G. Simon in Angriff genommenen Untersuchungen der Eiweißkörper der Kuhmilch während einer Laktation hat Verf. fortgesetzt und zum Abschluß gebracht. Aus den beigefügten Tabellen geht hervor, daß das bei der Milchabsonderung in Wirkung tretende physiologische Moment alle anderen beeinflussenden Ursachen zurücktreten läßt. Milchmenge, spezifisches Gewicht, Trockensubstanzgehalt und Fettmenge zeigen den normalen Verlauf, d. h. die Milchmenge erreicht erst mehrere Wochen nach dem Kalben ihren höchsten Stand und fällt dann langsam und regelmäßig bis zum Ende der Laktation; das spezifische Gewicht der Trockensubstanz dagegen und der Fettgehalt setzen hoch ein, sinken bis zum dritten bezw. vierten Monat ständig, behalten von da ab mehrere Monate hindurch annähernd den gleichen Stand und steigen dann bis zum Ende der Laktation gleichmäßig an. Die stickstoffhaltige Substanz in ihrer Gesamtheit behält, wenn das Kolostrum ausgeschlossen wird, 7-9 Monate lang die gleiche Höhe von 3 bezw. 3,4-3,5 Proz., nimmt dann langsam zu und erreicht im letzten Monat den Höhepunkt mit 5-6 Proz. Der Extraktivstickstoff ist im Kolostrum am höchsten gegenüber dem der übrigen Milch, läßt aber keine deutlichen Gesetzmäßigkeiten in seinen Schwankungen erkennen. Das Gesamteiweiß schließt sich in seinen Schwankungen eng denen der gesamten stickstoffhaltigen Substanz an. Interessant ist das Verhältnis von Caseïn zum Albumin im gesamten Eiweiß. Das Verhältnis bleibt während der ganzen Periode annähernd das gleiche, und dementsprechend verlaufen auch die Schwankungen der absoluten Mengen von Albumin und Casein in gleicher Weise wie die des gesamten Eiweißes. (Ztschr.physiol.Chem.1903.39,390.) ω

Über die Bedeutung des englischen Porters "Lekok" als hygienisches Nähr- und Heilmittel. Von Schwarz.

Die Vorzüge des Bieres und Porters besprechend, führt Verf. eine Analyse des Porters "Lekok" an, die im hygienischen Institute der Moskauer Universität ausgeführt ist:

Spezifisches Gewicht 1,021	Stickstoff 0,133
Alkohol (GewProz.) 8,0	Phosphorsäure 0,138
Maltose, Maltobiose u. Amylum 0,540	Freie Kohlensäure 0,214
Dextrin 2,420	Glycerin 0,122
Proteïnsubstanzen (Albumine	Milchsäure 0,334
und Albuminoide) 0,831	Essigsäure 0,101
Mineralische Substanzen 0,458	Würzenextrakt
Schwefelsäure.,0,051	Grad der Vergärung 61,0
Arsen, Stärkezucker, fremde Bittersto	offe Bor- und Salicylsäure Saccharin

Arsen, Stärkezucker, fremde Bitterstoffe, Bor- und Salicylsäure, Saccharin, künstliche Farbstoffe und Schwermetalle wurden nicht gefunden. (Farmazeft 1903. 11, 1248.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Formaldehydbestimmung für das pharmazeutische Laboratorium. Von L. Vanino.

Verf. prüfte die verschiedenen Bestimmungsmethoden auf ihre Zweckmäßigkeit für das pharmazeutische Laboratorium. Er empfiehlt das Romijnsche Verfahren in folgender Modifikation: In eine große Glasstöpselflasche von 0,5 l Inhalt bringt man 30 ccm n-Natronlauge und 5 ccm einer etwa 2-proz. Formaldehydlösung und dann aus einer Glashahnbürette 70 ccm einer n-Jodlösung, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb

erscheint. Man schließt die Flasche, schüttelt etwa 1 Minute kräftig durch, läßt 10 Minuten stehen, säuert mit 40 ccm n-Salzsäure an und titriert nach etwa 15 Min. den Jodüberschuß mit n-Thiosulfatlösung zurück, gegen Ende der Titration Stärke als Indikator benutzend. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 751.)

Hydrargyrum hermophenylicum.

Von Georg Seegall.

Das von Frankreich her zu subkutanen Injektionen lebhaft empfohlene Quecksilberpräparat Hermophenyl hat Verf. einer Nachprüfung unterzogen, welche dieses als ein ziemlich schwach wirkendes, dem Sublimat entschieden nachstehendes Mittel erwies. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 962.) sp

Mesotan.

Von E. Rapp.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß das Mesotan als Mesotanöl, mit durchaus wasserfreiem Öl hergestellt, zu verwenden und vor Feuchtigkeit durchaus zu schützen sei. Durch letztere zerfällt es im Sinne der Gleichung:

 $C_6H_4 < {\rm OH}_{\rm COOCH_2.OCH_3} + H_2O = C_6H_4(OH)COOH + CH_2O + CH_3OH$, in Salicylsäure, Formaldehyd und Methylalkohol. Die freie Säure ist dann die Ursache der zuweilen auftretenden Reizwirkung. (Pharm. Ztg. 1903. 48, 883.)

Über Viscinum depuratum.

Von Hans Vörner.

Um den Vogelleim von übelriechenden Bestandteilen zu befreien, wird ein schon früher von Stich angegebenes mechanisches Filtrationsund Waschverfahren benutzt. Die Entfärbung will Zumbusch durch
den Einfluß des Sonnenlichtes bei längerem Stehen der Benzinlösung bewirkt haben. Nach dem Verf. handelt es sich nicht um eine Lichtwirkung,
sondern um einen Sedimentierungsprozeß, dem das Chlorophyll unterliegt. Dieser Vorgang erfordert sehr lange Zeit und beträchtliche Verdünnung, er kann aber durch Zusatz sedimentierender Mittel erheblich
beschleunigt werden. Als solches wird ein Gemisch von Amylum und
Talcum Venetum oder Ton besonders empfohlen, und zwar 1 T. des Gemisches auf 20 T. Viscin. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 744.) sp

Fluidextrakt von Yerba Santa.

Von E. Liotard.

Yerba Santa (Etriodycton glutinosum) ist eine amerikanische Pflanze mit expektorierender und besonders stimulierender Wirkung. Benutzt werden die Blätter und namentlich ein daraus hergestelltes Fluidextrakt. Dieses Extrakt (von Parke, Davis & Co.) hat das spez. Gew. 1,035 und gibt mit Wasser einen in Alkalien löslichen Niederschlag, beim Schütteln mit Ather gibt es an diesen 40 Proz. seines Volumens ab. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein grünes Harz, das sich beim Erhitzen mit Alkali mit hellroter Farbe löst. Der in Äther nicht lösliche Teil ist dunkelbraun, nicht aromatisch, in Wasser wie in Alkohol löslich. (Les nouv. remèdes 1903. 19, 468.)

Alkaloidbestimmungen in den Drogen.

Von A. Panchaud.

Verf. hat für das neue schweizerische Arzneibuch die verschiedenen Methoden bei den einzelnen Drogen, bei denen Alkaloidbestimmungen vorgeschrieben sind oder vorgeschrieben werden sollen, kritisch durchgeprüft. Er gelangte dann zur Aufstellung eines allgemeinen Schemas, das geringen Änderungen bezüglich der Zeitdauer des Ausziehens, der Menge und der Art des Lösungsmittels usw. je nach der Droge unterliegt. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 483, 494.)

Untersuchung des Eleoptens und Stearoptens des ätherischen Öles von Ledum palustre russischer Herkunft.

Von Klementi Lomidse.

Das Material wurde in der sumpfigen Umgebung St. Petersburgs während der Blütezeit (Juli-August) gesammelt, und nur junge Triebe wurden zur Destillation mit gespanntem Wasserdampfe benutzt. Erhalten wurden von 1901er Ernte 1,5 Proz. ätherisches Öl und von der 1902er Ernte 0,53 Proz. Verf. stellt die von anderen Forschern erhaltenen Ölmengen zusammen, die sehr abweichende Zahlen aufweisen, und will die Menge des ätherischen Öles im Ledum palustre in Zusammenhang mit der Örtlichkeit und der Zeit der Ernte bringen. Das erhaltene ätherische Öl war bei Zimmertemperatur dickflüssig und setzte mit der Zeit Krystalle ab, die gesammelt wurden. Die Abscheidung der Krystalle bei Zimmertemperatur wurde bis zur Erschöpfung fortgesetzt, zur völligen Trennung wurden zu den flüssigen Anteilen des Öles 2 Vol. 90-proz. Alkohol zugesetzt und Temperaturen von -10° bis -20° bis zur völligen Erschöpfung ausgesetzt. Es erwies sich, daß durch Abkühlung in alkoholischer Lösung die Stearoptene nicht vollständig getrennt werden können. Besser gelang eine Trennung durch Destillation im Vakuum bei 20 mm und 80° C. Der Rückstand war Stearopten. In der Fraktion 282-286° wurde das Keton C15H24O festgestellt. Das aus heißem Alkohol umkrystallisierte Stearopten stellte lange, nadelförmige, farblose Prismen vor, es hatte die Formel C15H26O. Schmelzpunkt 1040. Der Siedepunkt war 2810, bestimmt in einer Kohlensäureatmosphäre bei 770 mm, da die Neigung des Körpers, sich zu oxydieren, groß ist. Die ätherische Lösung des Stearoptens entfärbt sich nach Zusatz von Brom nicht, sondern wird dunkelbraun, was auf Abwesenheit von Äthylengruppen hinweist. Das Stearopten löst sich nicht in Wasser, wohl aber in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ebenso wie im Pfefferminzöle ist im Öle von Ledum palustre im Eleopten ein Keton, im Stearopten ein Alkohol vorhanden. (Farmaz. Journ. 1903. 42, 1037.) a

Der Colchicingehalt der Herbstzeitlosesamen.

Von H. Blau.

Die Untersuchung führte zu folgenden Feststellungen: 1. Das Colchicin hat in den Samen seinen Sitz ausschließlich in der braunen Samenschale. Ein Zerkleinern der Samen ist daher zur Darstellung der offizinellen Präparate, wie des Colchicins, unnötig. 2. Alte Samen enthalten selbst bei nicht vollkommen zweckmäßiger Aufbewahrung noch reichlich Colchicin, weshalb von der jährlichen Erneuerung abgesehen werden könnte. 3. Das Colchicin läßt sich aus den Samen durch 85-proz. Weingeist im Wasserbade in 3-4 Std. vollkommen ausziehen. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 1119.)

Amerikanisches Kolophonium.

Von A. Tschirch und B. Studer.

Für die industrielle Kolophonium- und Terpentinölindustrie kommen in Betracht: Amerika, Frankreich, Rußland, Portugal, Spanien und Österreich, für den Großhandel jedoch nur Amerika und Frankreich. Das zur Gewinnung von amerikanischem Kolophonium dienende Terpentin wird geliefert von Pinus australis und Pinus heterophylla, die große Flächen der südlichen und östlichen Staaten von Nordamerika bedecken. Das Kolophonium besteht aus etwa 30 Proz. α-Abietinsäure, C19 H28O2, welche ein rein weißes, lockeres Pulver darstellt und aus Alkohol in farblosen, tafelförmigen Krystallen krystallisiert, und etwa 22 Proz. β -Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, die ebenfalls aus Alkohol krystallisiert erhalten wird. Das Kolophonium enthielt ferner etwa 31 Proz. 7-Abietinsäure, C10 H28O2, die zum Unterschiede von den beiden ersteren in Ammoniumcarbonat nicht löslich ist, wohl aber in Natriumcarbonatlösung, 0,4-0,7 Proz. ätherisches Öl, 5-6 Proz. Resen, Unreinigkeiten usw. (Arch. Pharm. 1903. 241, 495.)

Einige Worte über das "russische Sanatogen".

Von Roman Kartschewski.

Seit einigen Jahren bringt die Firma Bauer & Co. ein neues diätetisches und Nährmittel "Sanatogen" in den Handel. Die Firma machte kürzlich durch Rundschreiben bekannt, daß unter der Bezeichnung "russisches Sanatogen" ein Falsifikat in gleicher Packung, aber zu viel niedrigerem Preise, in dem Handel aufgetaucht sei. Die Analyse beider Präparate ergab:

a zaparaco espao.					-	Sanatogen Bauer Sanatogen russ.
Feuchtigkeit bei 110° C.	7 m	1				. 6,01 9,86
Trockensubstanz						. 93,29 (braun) 90,14 (weiß)
Stickstoff						. 13,28 12,01
Eiweißsubstanz						
Fett			3.5	a M		. 0,42 0,76
Asche		E . 3		3.31		. 4,59 8,82
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			-			. 0.39 4,06
P_0O_6			1500			. 2,25 3,76
Löslich in kaltem Wasser						vollständig 3,17
Glycerin (Acroleinmethode)						vorhanden

Aus dem Analysenbefunde läßt sich der Schluß ziehen, daß das russische Sanatogen, seinen physikalischen Eigenschaften und seiner chemischen Zusammensetzung nach, ein einfaches Gemisch von Casein und phosphorsaurem Kalk vorstellt, und nicht die geringste Ahnlichkeit mit dem "Sanatogen Bauer" hat, welches aus einer Verbindung von Eiweiß mit Glycerinphosphorsäure besteht. Der Verpackung des russischen Sanatogens ist eine Analyse von Magister Kuptsche beigefügt:

						S	anatogen Bauer	
Feuchtigkeit bei	1100	C.		10	E.		. 7,88 .	3,55
Trockensubstanz		15 1		2	2	1	. 92.12 .	96.45
Stickstoff								13,34
Eiweißkörper .								83,40
Fett						The second	. 0,84 .	0,45
Asche		BOOK S	17 3			0.8	. 5,25 .	9,10
CaO					-		. 0,65 .	4,50
P.O		5	75		100	50	. 2,63 .	3,80

Der Verpackung ist ferner die Ansicht des Analytikers beigefügt, die dahin lautet, daß die beiden Präparate, was ihren Stickstoffgehalt betrifft, sich fast gleichen, was aber den Aschengehalt, d. h. Calciumoxyd und Phosphorsäure, betrifft, das russische Präparat bedeutend reicher ist. Aus letzterem Umstande zieht der Fabrikant den Vorteil, indem er in der Reklame angibt, daß das genannte Plus das russische Präparat besonders empfehlenswert macht. Der Name der russischen Fabrikanten ist nicht genannt. (Farmazeft 1903. 11, 1199.)

Über Ferri - Ammoniumcitrat. Von W. Wobbe. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 754.)

Über Lecithin und seine Anwendungsform. Von E. Laves.

(Pharm. Ztg. 1903. 48, 872.)

Über das Alban der Guttapercha. Von A. Tschirch. (Arch. Pharm. 1903. 241, 481.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Beitrag zur fettspaltenden Wirkung der Fermente¹⁴). Von Karl Braun.

Reines (aus den Samen von Abrus precatorius nach Hellin dargestelltes) Abrin spaltet Rizinusöl nur in sehr geringem Maße, auch die in dem Samen enthaltene Abrussäure hydrolysiert Fette nur wenig, wenn auch intensiver als das Abrin. Die geringe Spaltungskraft des reinen Abrins und die ungleich größere der Samen legt die Vermutung nahe, daß die Spaltung nicht durch das Ferment allein erfolgt, sondern daß sie sich zusammensetzt aus einer Spaltung durch das Ferment und einer Hydrolyse durch die Säure. - Erneute Versuche, eine fettspaltende Eigenschaft der Krotonsamen festzustellen, verliefen ergebnislos. Auch das reine, stark giftige Krotin spaltet Fette absolut nicht. — Bereits früher 15) war auf die Spaltungskraft des Myrosins, enthalten in den Blüten und Stengelteilchen von Cheiranthus Cheiri, hingewiesen. Merkwürdigerweise spalten die Samen in weit geringerem Maße, was gewiß beachtenswert ist. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3003.)

Über proteolytische Enzyme.

Von B. O. Herzog.

Nachdem in neuerer Zeit die von der Theorie vorausgesehene Synthese durch Fermente mehrfach experimentell bestätigt wurde, lag es nahe, auch die "Plastinbildung" als Reversion zu deuten. Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß die proteolytischen Enzyme die Zunahme der Viskosität in konzentrierten Lösungen der Spaltungsprodukte von Eiweißkörpern bewirken. Diese Zunahme wird gehemmt bei Zusatz von Ascaris-Preßaft und zwar in demselben Verhältnis, wie die Abnahme bei der abbauenden Tätigkeit der Fermente. Auch Papayotinwirkung wird gehemmt. Die Hemmung zeigt sich in bedeutender Herabdrückung der Reaktionsgeschwindigkeit. Vollständige Aufhebung der Fermentwirkung konnte bisher nicht beobachtet werden. Durch Kochen des Pressaftes wird die hemmende Wirkung auf die Proteolyse aufgehoben, ebenso die Hemmung der Zunahme der Viskosität. Verf. hält es darum für wahrscheinlich, daß die regelmäßig beobachtete Zunahme der Viskosität den Beleg für die Reversion erbringt. Die "Plastinwirkung" verhält sich völlig verschieden von der Labwirkung. Wenn auch die genauere Kenntnis der "Plasteïne" noch fehlt, darf man wohl annehmen, daß sie durch Kondensation der Albumosen entstehen, also komplizierter sind als diese. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 305.) w

Die Endprodukte der Pankreas- und Hefeselbstverdauung.

Von Kutscher und Lohmann.

Bekanntlich verläuft die Selbstverdauung der getöteten Hefezellen durchaus gleichartig jener, die man an toten, unter Chloroformwasser gehaltenen Pankreaszellen beobachten kann. Die Verf. haben die Verdauungsprodukte, die bisher sicher bei der Autodigestion des Pankreas und der Hefe unter gleichen Bedingungen erhalten worden sind, tabellarisch zusammengestellt; diese Tabelle spricht deutlicher als alle Beweisgründe. Es ließ sich daher vermuten, daß auch die Spaltung des Lecithins in den Hefezellen sich in derselben Weise wie in den Pankreaszellen vollziehen und unter den krystallinischen Endprodukten der Hefeselbstverdauung Cholin auftreten würde. In der Tat hat sich das Cholin aus der Verdanungsflüssigkeit der der Autodigestion unterworfenen Hefe darstellen lassen. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 313.)

Über den Einfluß

des autolytischen Fermentes auf die Pankreasverdauung.

Von Mieczyslaw Halpern.

Sowohl durch das Trypsin des Pankreas, als auch durch das autolytische Ferment der Organe erleidet die Eiweißmolekel eine tiefgehende Spaltung; es erschien nun angezeigt, zu prüfen, wie sich die Wirkung der Enzyme auf das Eiweiß gestaltet, wenn sie beide gleichzeitig auf dieses einwirken. Es ergibt sich aus den angestellten Versuchen, daß in der Versuchsreihe II (Autolyse und Pankreasverdauung) in allen Fällen viel mehr Stickstoff in Lösung gebracht wurde als in den beiden Kontrollversuchen (Autolyse und Pankreasverdauung für sich allein). Es folgt daraus das unzweideutige Resultat, daß in der Versuchsreihe II die beiden Fermente gleichzeitig ihre spaltende Wirkung ausgeübt haben. Bei allen Verdauungsversuchen über die Wirkung der Verdauungsenzyme auf ungekochtes Eiweiß stoßen wir auf die große Schwierigkeit, daß das angewendete Eiweiß teils sicher autolytisches Enzym enthält, so bei der Leber und anderen Organen, teils wenigstens Enzym enthalten könnte, da dies durch Untersuchungen bisher nicht ausgeschlossen ist. Aus diesen Gründen schien es dem Verf. am bequemsten, Verdauungsversuche mit gekochtem und ungekochtem Eiweiß mit dem autolytischen Fermente selbst anzustellen. Die betreffenden Versuche erlauben, noch keine definitiven Schlüsse zu ziehen, scheinen aber darauf hinzudeuten, daß der physikalische Zustand des Eiweißes keinen, wenigstens keinen großen Einfluß habe. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 377.) ω

Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 147.
 Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 179.

Uber die Spaltung der Hefenucleinsäure durch Bakterien. Von A. Schittenhelm und F. Schröter.

Da die Verf. von der Ansicht ausgingen, daß die Hauptmenge der Purinbasen in den Fäces nicht präformiert, sondern in Form von Nucleïnsubstanzen vorhanden ist, stellten sie in erster Linie Versuche über die Einwirkung von Bakterien auf Nucleïnsäure an, und zwar benutzten sie Bacterium coli. Durch diese Untersuchungen wurde zweifellos nachgewiesen, daß durch die Einwirkung von Mikroorganismen eine Abspaltung von Purinbasen aus Hefenucleïnsäure stattfindet. Ob nun die Bakterien selbst oder ihre Enzyme diese Spaltung bewirken, müssen weitere Versuche ergeben. Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, daß die Hefenucleïnsäure durch das Bacterium coli in der Weise abgebaut wird, daß neben anderen Spaltungsprodukten freie Basen entstehen. Die Menge der isolierten Basen war eine äußerst geringe, so daß von den einzelnen Reinprodukten nur Zentigramme erhalten wurden. Da die Verf. zunächst darauf verzichteten, den Rest der unversehrten Nucleïnsäure quantitativ wiederzugewinnen, so wurde auch noch kein abschließendes Urteil über den quantitativen Verlauf der Reaktion erhalten. Die geringe Ausbeute an Basen darf übrigens nicht wundernehmen, da man annehmen muß, daß auch diese weiter abgebaut werden. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist bereits erbracht, insofern ein Versuch mit Adenin ergab, daß durch eine Reinkultur von Bact. coli daraus Hypoxanthin gebildet wurde. (Ztschr.physiol.Chem. 1903. 39, 203.) ω

Beiträge zur Kenntnis der Hemicellulosen.

Von E. Schulze und Castoro.

Die bisherigen Untersuchungen geben ein klares Bild von dem mikrochemischen Verhalten der in dem Speicherinternodium von Molinia coerulea sich vorfindenden Hemicellulose und von der Rolle, die dieser Zellwandbestandteil im Stoffwechsel jener Pflanze spielt. Es war nun von Interesse, diese Beobachtungen durch eine makrochemische Untersuchung zu ergänzen. Da die Vorversuche die Anwesenheit eines Pentosans ergaben, so war weiter festzustellen, in welcher Quantität sich dieses vorfand; die Analyse ergab, daß sich der Gehalt des hemicelluloseartigen Rückstandes aus einem in kochender 1-prozentiger Schwefelsäure löslichen Pentosan (Xylan) auf 16,4 Proz. berechnet. Aus den weiteren Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß der bei der Hydrolyse der Hemicellulose erhaltene Zuckersirup neben Xylose und Fructose auch Traubenzucker (d-Glykose) enthielt. Die Hemicellulose schloß demnach ein Xylan und ein Dextran, daneben höchstwahrscheinlich ein Lävulan ein. Die Prüfung des Zuckersirups auf Galaktose und auf Mannose gab negative Resultate; demnach war in der Hemicellulose weder Galaktan, noch Mannan enthalten. Auch in den Wurzeln der Molinia war eine Pentose in beträchtlicher Quantität vorhanden. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 318.)

Beitrag zur Kenntnis der in der Cerebrospinalflüssigkeit enthaltenen reduzierenden Substanz. Von O. Rossi.

Trotz vieler Untersuchungen sind die Ansichten über die Art der in der Cerebrospinalflüssigkeit vorkommenden reduzierenden Substanz noch geteilt, so daß es Verf. für angezeigt hielt, die bei Gelegenheit der am Lebenden ausgeführten Lumbalpunktion gewonnenen Ergebnisse mitzuteilen. Diese berechtigen zu dem Schlusse, daß die in den betreffenden Fällen in der Cerebrospinalflüssigkeit enthaltene Substanz Traubenzucker ist, sowie daß der Traubenzucker zu den in der Cerebrospinalflüssigkeit normalerweise enthaltenen Substanzen gehört. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 183.)

Das Verhalten von Glykosamin und Chitose im Tierkörper. Von Provan Cathcart.

Nachdem die Versuche von Offer und Frankel und von Fabian, welche die Salzsäure-Verbindung des Glykosamins verwendeten, negativ ausgefallen waren, soweit dabei die Bildung von Glykogen in Betracht gezogen wurde, war es von großem theoretischen Interesse, zu sehen, was für Resultate erzielt werden würden bei Anwendung von freiem Glykosamin. Die Versuche fielen ebenfalls betreffs der Bildung von Glykogen durchaus negativ aus; bei beiden Versuchen fand sich eine Verminderung des Gehaltes an Glykogen in der Leber des Tieres, dem man das Glykosamin verabreicht hatte. Obgleich diese Versuche inbezug auf die Glykogenbildung ganz negative Resultate gaben, war es doch von Interesse, das Verhalten des Chitosesirups im tierischen Körper zu untersuchen. Die Chitose wurde aus Glykosaminchlorhydrat nach der Methode von Fischer und Tiemann dargestellt; der verwendete Chitosesirup war absolut frei von Stickstoff. Die Versuche ergaben eine geringe Glykogenbildung in der Leber. Die Frage, ob Chitose als ein "Eiweißsparer" beim Stoffwechsel wirkt, ist für die Beurteilung der physiologischen Rolle der Chitose von erheblichem Interesse; es wurden hierüber mehrere Versuche ausgeführt. Die Ersparnis ist nicht sicher; wenn, was nicht unmöglich ist, im Organismus aus dem etwa abgespaltenen Chitosamin Chitose entsteht, so würde dies beschränkend auf den Eiweißzerfall einwirken können. Bezüglich des Einflusses des

Glykosamins auf die Glykogenbildung hat sich also ergeben, daß in Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben salzsaures Glykosamin ganz ohne Einfluß ist, Chitose selbst dagegen eine geringe Glykogenbildung zur Folge hat, wobei die Art des Zustandekommens der Glykogenbildung ganz dahingestellt bleiben muß. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 423.)

Über das Auftreten von Monoaminosäuren im Harn von Kaninchen nach Phosphorvergiftung.

Von E. Abderhalden und P. Bergell.

Das β-Naphthalinsulfochlorid eignet sich sehr gut zum Nachweise selbst kleiner Mengen von Aminosäuren im Harn. Mit dieser Methode versuchten die Verf., die Frage zu entscheiden, ob und welche Aminosäuren bei der Phosphorvergiftung im Harne auftreten. Mit Bestimmtheit konnten größere Mengen von Glykokoll nachgewiesen werden; in geringer Menge trat daneben eine optisch aktive Aminosäure auf. Da es sich nach den bisherigen Resultaten zweifellos um Gemische der Derivate verschiedener Aminosäuren handelte, wurde der Versuch einer Trennung über Salze vorgenommen. Um Gemische von Aminosäuren oder Peptiden mit Hilfe ihrer β -Naphthalinsulfoverbindungen trennen zu können, kann man in manchen Fällen die Baryum- oder Calciumsalze benutzen. Baryumsalz des β -Naphthalinsulfoglycins ist in kaltem Wasser beträchtlich schwerer löslich als die entsprechenden Salze der β -Naphthalinsulfoderivate der meisten anderen Aminosäuren. Der letzte Versuch, welcher mit großen Dosen von Phosphor angestellt wurde, zeigte, daß auch bei sehr rasch verlaufender Phosphorvergiftung Glykokoll im Harne erscheint. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 464.)

Die Kohlenhydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas.

Von O. Cohnheim.

In den Muskeln werden große Mengen von Traubenzucker verbrannt, und es ist anzunehmen, daß diese Verbrennung durch ein in den Muskeln enthaltenes Ferment geschieht. Verf. hat versucht, die Muskeln und das Pankreas zu kombinieren, und nachgesehen, ob vielleicht Muskel und Pankreas zusammen ein glykolytisches Ferment enthielten, das ihnen beiden getrennt abgeht. Es hat sich herausgestellt, daß dies in der Tat so ist; aus dem Gemenge von Muskel und Pankreas läßt sich eine zellfreie Flüssigkeit gewinnen, die zugesetzten Traubenzucker so verändert, daß er nicht mehr durch die Reduktion nachgewiesen werden kann, während die vereinzelten Organe dies nicht tun. Die Versuche beweisen, daß Muskeln und Pankreas zusammen Zucker zerstören, Pankreas allein dagegen gar nicht und Muskeln allein auch gar nicht oder nicht in nennenswertem Maße. Und diese Zuckerverbrennung ist groß genug, um mit den Verhältnissen im lebenden Körper verglichen werden zu können. Um den Traubenzucker im Körper zu verbrennen, bedarf es also des Zusammenwirkens zweier Organe, der Muskeln und des Pankreas. Da diese Verbrennung sich außerhalb der Zellen in einer homogenen Lösung vollzieht, so ist sie die Wirkung eines Fermentes. Man kann den Vorgang in Analogie setzen entweder mit der von Ehrlich gefundenen Tatsachen, daß zur Lysinwirkung Komplement und Zwischenkörper nötig sind, oder man kann an Paw-lows Enterokinase denken, die von der Darmschleimhaut sezerniert wird und das Trypsinogen des Pankreassaftes aktiviert. Verf. hofft, bald über die Isolierung der beiden Fermente und die Spaltungsprodukte, von denen er bisher nur Kohlensäure nachgewiesen hat, berichten zu können. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 336.)

Über den Eisengehalt des Tierkörpers.

Von Max Schmey.

Nach den bisherigen Untersuchungen, welche Verf. eingehend bespricht, fragt es sich, ob auch andere Organe die Fähigkeit der Aufspeicherung von Eisen besitzen, wie die Leber, ganz besonders die Muskeln, welche ihrer großen Masse nach, auch wenn diese Fähigkeit nur wenig entwickelt wäre, doch erhebliche Mengen von Eisen aufspeichern könnten. Verf. suchte zunächst den Eisengehalt der roten und weißen Muskeln festzustellen, die darum ein besonderes Interesse haben, weil in der Regel der ganze Eisengehalt des Muskels auf den Gehalt an Muskelfarbstoff-Blutfarbstoff zurückgeführt wird. Aus der Tabelle, in der Verf. die Analysenergebnisse der weißen und roten Muskulatur von Kaninchen, Huhn und Schwein zusammengestellt hat, ergibt sich, daß die Farbe der Muskeln nicht durch ihren Eisengehalt bestimmt wird. Während beim Kaninchen der rote Muskel ein klein wenig eisenreicher als der weiße ist, ist beim Huhn der weiße Muskel ein wenig eisenreicher als der rote. Beim Schwein ist das Verhältnis das gleiche wie beim Huhn, d. h. die sogenannte weiße, helle Muskulatur ist etwas eisenreicher als die dunkle, rote Muskulatur. Aus einer anderen Tabelle, die die Resultate nach der Eisenfütterung veranschaulichen soll, geht bezüglich der mit Triferrin gefütterten Kaninchen hervor, daß die Muskeln der Eisenkaninchen reicher an Eisen sind als die der normalen Kaninchen. Die Differenzen im Eisengehalte sind nicht sehr erheblich, ein wesentlicher Unterschied besteht aber in der Art, wie das Eisen

vorkommt; während in der roten Muskulatur das Eisen, wenigstens zum größten Teil, in Form von Muskelfarbstoff — Hämoglobin — vorhanden ist, ist es in dieser Gestalt im weißen Muskel überhaupt nicht nachzuweisen. Es gelingt jedoch, den Eisengehalt der Muskulatur zu steigern durch eine 10-tägige Triferrinfütterung, die eine verhältnismäßig große Steigerung zur Folge hatte. Was die Eiseneier anbetrifft, so bleibt ihr Gehalt an Eisen bezw. an Eisenoxyd, trotz des abnorm hohen Eisengehaltes, welchen das Eiweiß aufweist, weit hinter den in den An-preisungen angegebenen Werten zurück. Zum Schluß hat Verf. versucht, in einer Tabelle eine Übersicht über den Eisengehalt der verschiedensten Fleischarten zu geben; der höchste Eisengehalt fand sich beim Menschen, der niedrigste im Kaninchenfleische. In einer besonderen Tabelle hat Verf. die Eisenbestimmungen für die Herzmuskulatur der einzelnen Haustiere zusammengestellt; es ergibt sich hieraus die sehr interessante Tatsache, daß der Eisengehalt der Herzmuskulatur ohne Ausnahme höher ist als der Gehalt der Körpermuskulatur der betreffenden Tierart. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 215.)

Ausnutzungsversuche bei Aufnahme von trockenem und gequollenem Eiweiß mit und ohne Zugabe von Fleischextrakt.

Von Max Voit. Die Frage, welche den vom Verf. angestellten Versuchen zugrunde lag, war, zu entscheiden, ob trockene, fein gepulverte Eiweißstoffe ebenso oder anders in Beziehung auf ihre Verdauung und Resorption im Darme sich verhalten als in Wasser gequollene. Zu diesem Zwecke war es geboten, die Präparate ausschließlich und ohne Zusatz anderer stickstoffhaltiger Stoffe zu geben. Verf. hat zu einem solchen Versuche ein trockenes Eiweißpräparat, welches aus den Rückständen nach der Bereitung des Fleischextraktes hergestellt wurde, in Beziehung auf die Kotbildung mit dem aus Muskelfleisch durch Auswaschen erhaltenen gequollenen Eiweiß verglichen. In einer Periode wurde von Liebigs Fleischextrakt so viel zugegeben, wie etwa die Extraktmenge des Fleisches in der ersten Periode betrug. Vergleicht man die Ausnutzung nach Aufnahme des ausgewaschenen Fleisches mit derjenigen nach Aufnahme des Fleischmehles, sowie die nach Aufnahme des frischen Fleisches mit der nach Aufnahme des Fleischmehles mit Extrakt, so findet man einen wohl bemerkbaren Unterschied. Der durch den Kot bedingte Verlust an Trockensubstanz, organischer Substanz und namentlich an Stickstoff ist in den beiden Reihen mit Fleischmehlnahrung deutlich größer als in den entsprechenden Reihen mit ausgewaschenem und frischem Fleisch; die Ausnutzung nach Aufnahme des Fleischmehles ist also schlechter als die nach Aufnahme des ausgewaschenen oder frischen Fleisches. Die Ausnutzung des Eiweißes wird durch die Zugabe des Extraktes keineswegs gebessert; es wird vielmehr durch das Extrakt offenbar auch etwas Kot gebildet, und man findet daher, wenn man die Kotverluste vollständig auf die extraktfreie Substanz der Nahrung bezieht, sogar eine etwas schlechtere Ausnutzung der Reihen mit Extrakt. Die schlechtere Ausnutzung bei Verfütterung von Fleischmehl, der Trockensubstanz um 18,71 Proz. und des Stickstoffs um 33,22 Proz., gegenüber der bei Verfütterung von ausgewaschenem und frischem Fleische führt Verf. zum größten Teile auf die Änderung des physikalischen Zustandes zurück. Die im frischen Fleische in gequollenem Zustande befindlichen Eiweißsubstanzen sind in dem Fleischmehle stark getrocknet und setzen der Quellung und damit auch der auflösenden Wirkung der Verdauungssäfte ziemlichen Widerstand entgegen. Sie werden daher wahrscheinlich so langsam der Resorption zugänglich gemacht, daß ein Teil den Darmkanal durchwandert, ehe er Zeit hatte, verdaut und resorbiert zu werden. (Ztschr. Biol. 1903. 45, 79.) ω

Zur Frage der Unterscheidung von menschlichem und tierischem Blut in der gerichtlich-medizinischen Praxis.

Von P. N. Diatroptow.

Verf. beschreibt einen Fall gerichtlich-medizinischen Nachweises von Blut nach der biologischen Methode, der bei 5 Objekten ein positives und überaus anschauliches und scharfes Resultat ergab. Angewendet wurde die Methode von Wassermann und Schütze. (Russki Wratsch 1903. 2, 1275.)

Untersuchungen über die Wirkung einiger Organextrakte.

Von G. Ghedini.

Es wurden anatomisch-histologisch die Veränderungen festgestellt, welche Tiere nach wiederholter Injektion der Extrakte von Pankreas, Schilddrüse, Thymus, Gehirnsubstanz, Hoden, Ovarium und Nebennieren aufwiesen. Stets fanden sich deutliche Läsionen entzündlicher Natur bei den oberflächlichen, besonders den Achsel- und Inguinal-Lymphdrüsen, ferner bei Leber, Nieren und Milz; die Schilddrüse zeigte Hypertrophie. Die anderen, auch die den angewandten Extrakten entsprechenden Organe waren unverändert. Die Organsubstanzen verhalten sich danach im Kreislaufe wie Gifte ohne spezifische Charaktere. Die Befunde sollen noch durch weitere Versuchsreihen kontrolliert werden. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 721.)

Über die intrazellulären Bestandteile des Typhusbazillus.

Von Allan Macfadyen und Sydney Rowland.

Ein extrazelluläres Toxin konnte auch unter Zuhülfenahme besonderer Nährböden nicht nachgewiesen werden, ebensowenig ein intrazelluläres in dem Zellsafte, der durch Zerreiben der Bazillenmasse mit Sand und Druckfiltration durch Kieselguhr gewonnen war. Es wurden dann die zentrifugierten und gewaschenen Bazillen in einem besonderen Apparat ohne jede Beimengung bei der Temperatur flüssiger Luft zerrieben, das so gewonnene Plasma mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt und durch Zentrifugieren von festen Bestandteilen befreit. Der resultierende Zellsaft besaß stark toxische Eigenschaften. Andererseits konnte durch Injektion nicht tödlicher Mengen derselben bei Affen ein Immunserum gewonnen werden, das spezifisch antibakterielle und antitoxische Eigenschaften besaß, auch prophylaktisch und heilend gegen die sonst tödliche Infektion wirkte. Diese Art der Immunisierung hat den großen Vorteil, daß der Zellsaft leicht und ohne Reizerscheinungen resorbiert wird. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 618, 765.)

Wasserstoffsuperoxyd bei einigen Erkrankungen des Magens.

Von N. Nowikow.

Verf. empfiehlt die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd bei gastrischen Magenleiden und Kindercholera. Die günstige Wirkung wird dahin erklärt, daß das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff abgibt und im Magen gebildete Toxine zerstört. Angewendet werden sollen 0,3-0,7 Wasserstoffsuperoxyd Merck 30-proz., 100 Wasser und Sirup, einige Eßlöffel täglich. (Wojenno medizinski journal 1903. 81, 471.) a

Aspirin in der augenärztlichen Praxis.

Von O. Neustätter.

Verf. fand Aspirin dem Natriumsalicylat in schmerzstillender und schlafmachender Wirkung, durch besseren Geschmack und auch durch den Mangel an Nebenwirkungen überlegen. Selbst bei Anwendung von 8 g auf einmal trat in einem Falle keinerlei unangenehme Nebenwirkung Die von anderen Seiten angegebenen üblen Wirkungen sind nach Ansicht des Verf. vielleicht darauf zurückzuführen, daß an Stelle des Bayerschen Aspirins andere Präparate benutzt wurden. (Münchener medizin. Wochenschr. 1903. 50, 1816.)

Aspirin-Nebenwirkung.

Von Winckelmann.

Es wird ein Fall von Exanthem beschrieben mit der ausdrücklichen Angabe, daß das benutzte Aspirin Originalpräparat war. (Münchener medizin. Wochenschr. 1903. 50, 1817.)

Über das Phthisopyrin und seine Verwendung bei fiebernden Tuberkulösen.

Von E. Sobotta.

Die Simonsche Apotheke in Berlin bringt für den genannten Zweck Phthisopyrintabletten in den Handel, die aus Aspirin, Camphorsäure und Arsen bestehen. Verf. erzielte damit in nicht ganz schweren Fällen prompte Erfolge ohne Nebenwirkungen unangenehmer Natur. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 527.)

Zur Anwendung des Thiosinamins.

Von E. Roos.

Es schien ein Versuch berechtigt, die Wirkung des Thiosinamins bei Herzklappenfehlern narbiger Herkunft zu benutzen. Die 3 bisher behandelten Fälle gaben objektiv keine sicheren Resultate, aber die subjektiven Besserungssymptome ermutigen zur Fortsetzung der Versuche um so mehr, als keine üblen Nebenwirkungen eintraten. Bei Drüsentumoren wurde eine Lockerung erzielt, die aber nicht weit genug ging, um einen operativen Eingriff entbehrlich zu machen. (Therapie d. Gegenw. 1903. 5, 525.)

Über die a-nucleïnsaures Natrium lösende Wirkung einiger Mikroorganismen. Von H. Pleuge. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 190.)

Die Nucleinbasen der Fäces unter dem Einfluß anhaltender Fäulnis. A. Schittenhelm. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 199.)

Über die Endprodukte der peptischen Verdauung. Von L. Langstein. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 208.)

Darstellung von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiß mit Per-

manganat nach Jolles. Von E. Abderhalden. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 210.)

Zur Kenntnis der Resorption der Eiweißkörper. Von M. Ascoli

und L. Vigano. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 283.)

Nachtrag zur Methodik der Indikanbestimmung im Harne. Von Jac. Bouma. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 356.)

Über Sehnenglutin. Von Wl. S. Sadikoff. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 396.)

Über Knorpelglutine (Gluteine). Von Wl. S. Sadikoff. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 411.)

Über den Einfluß von Protoplasmagiften auf die Trypsinverdauung. Von R. Kaufmann. (Ztschr. physiol. Chem. 1903. 39, 434.)

Analysen vom menschlichen Urin. Von W. Camerer. (Ztschr. Biolog. 1903. 45, 1.)

Versuche über die Theocindiurese am gesunden Menschen. Von

H. Dreser. (Berl. klin. Wochenschr. 1903. 40, 953.)

Über Komplementbindung durch Organzellen. Hoke. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 692.) Von Edmund

Über die Einwirkung von Glykogen auf hämolytische Vorgänge.

Von Wendelstadt. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 831.)

Über die Bindung des Bakteriohämolysins an die roten Blutkörperchen. Von Richard Volk. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [1] 34, 843.)

Zur Lehre von den antitoxischen Seris. Von Friedr. Wechsberg.

(Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 849.) Über die Umwandlung der Purinkörper im Organismus. Von Martin Krüger. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 741.)

Toxin und Antitoxin. Von Paul Ehrlich. (Münchener medizin. Wochenschr. 1903. 50, No. 93, 94.)

Über Beziehungen zwischen dem Blutserum und den Körperzellen. Von K. Landsteiner. (Münchener medizin. Wochenschr. 1903. 50, 1812.) Die Einwirkung von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister. Von

R. Ling. (Chem. News 1903. 88, 179.)

Die Einwirkung von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister. Von B. F. Davis und A. R. Ling. (Chem. News 1903. 88, 179.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Weitere Beiträge zur Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlor und Brom.

Von Franz Ballner. Die Arbeit ist ein schlagender Beweis für die Notwendigkeit der strengeren Vorschriften für die Prüfung von Desinfektionsverfahren. Denn das Chlorkalkverfahren nach Lodes Angaben ergab Freiheit von pathologischen Keimen, solange nur einzelne Teile des behandelten Wassers dem Anreicherungsverfahren unterworfen wurden, aber das Vorhandensein solcher Keime in vielen Fällen, wenn die Gesamtmenge des Wassers verwendet wurde. Unterchlorigsaures Natrium und Brom zeigten sich noch weniger verwendbar als Chlorkalk. Um mit diesem innerhalb 30 Min. die wichtigsten pathologischen Keime sicher zu beseitigen, müßten auf 1 l Wasser 100 mg wirksames Chlor zugefügt werden, eine Menge, die wegen der hierbei in das Wasser gelangenden fremden Bestandteile nicht mehr zulässig erscheint. Für die Fälle, in denen es auf schnelle Durchführung des Sterilisationsprozesses ankommt, muß man demnach auf das Chlorkalkverfahren verzichten; dagegen hält es Verf. für angebracht, wenn für den Prozeß mehrere Stunden zur Verfügung stehen. (Arch. Hyg. 1903. 48, 140.)

Das Verhältnis der Milchsäurebakterien zum Streptococcus lanceolatus (Pneumoniecoccus, Enterococcus usw.). Von Kruse.

Hueppes Milchsäurebakterium ist identisch mit dem Bacillus aërogenes; es findet sich sehr häufig in freiwillig sauer gewordener Milch, aber regelmäßig in so geringen Mengen, daß es nach Ansicht des Verf. mit dem Säuerungsvorgange nichts zu tun haben kann. Nach Gram färbt es sich nicht, die entsprechende Färbung kann nur durch Verunreinigung mit den echten Milchsäurebakterien vorgetäuscht werden. Diese gehören einem Mikroorganismus an, der zu den nächsten Verwandten des Pneumoniecoccus (Streptoc. lanceolatus) gehört. Gestalt, Neigung zur Kettenbildung, färberische Eigenschaften, Verhalten zu Nährböden, auch zur Milch, sind im wesentlichen dieselben. Unterschiede liegen nur darin, daß das Milchsäurebakterium auch bei niederer Temperatur wächst und, soweit bisher bekannt, für Tiere und Menschen nicht pathogen ist. Es ist aber, ebenso wie andere Streptokokken, in seinen Eigenschaften recht variabel, so daß eine scharfe Grenze gegen den lanceolatus vielleicht gar nicht zu ziehen ist. · Verf. bezeichnet auf Grund dieser Tatsachen das echte Milchsäurebakterium als Streptococcus lacticus. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 737.)

Über Cambiers Verfahren zur Isolierung von Typhusbazillen. Von Kirsch.

Das Verfahren, das in Paris für die Wasseruntersuchung eingeführt ist, beruht darauf, daß Typhusbazillen in alkalischer Nährflüssigkeit genügende Beweglichkeit behalten, um Chamberlandkerzen bestimmten Feinheitsgrades (Marke F) zu durchwachsen, während die Colibazillen gelähmt werden. Nach den Untersuchungen des Verf. gelingt es in der Tat, auf diesem Wege die Typhus- von den Colibazillen zu trennen, auch wenn der Cambiersche Nährboden nur außerhalb der Kerze verwendet wird. Indessen gelingt diese Isolierung nicht immer, und sie ist außerdem erheblich zeitraubend. (D. med. Wochenschr. 1903. 29, 733.) sp

Über die Reduktion von Nitraten durch Abwässer. Von Letts, R. F. Blake und J. S. Totton. (Chem. News 1903. 88, 182.)

Über den Einfluß des Lichtes auf organische Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Selbstreinigung der Flüsse. Von R. Rapp. (Arch. Hyg. 1903. 48, 179.)

Beiträge zur Kenntnis der anaeroben Bakterien des Menschen. II. Zur Ätiologie des Gasbrandes. Von Anton Ghon und Milan Sachs. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 289, 398, 481, 609.)

Zur Agglutination der Streptokokken. Von Paul Moser und Clemens Frhr. v. Pirquet. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 560, 714.)

Über die Anfertigung und Aufbewahrung von Sporenseidenfäden für Desinfektionszwecke. Von Keisaku Kokubo. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 725.)

Ein einfaches Verfahren zur Anfertigung von Kollodiumsäckehen für bakteriologische Arbeiten. Von William Dodge Frost. (Zentralbl. Bakteriol. 1903. [I] 34, 733.)

12. Technologie.

Künstliche Vermehrung des Bindevermögens der Tone.

Von Seger & Cramer.

Um die Richtigkeit der Angaben E. G. Achesons zu prüfen, wonach durch Zusatz von Gerbsäurelösung die Plastizität eines Tones so vermehrt und die Schwindung so verringert werden kann, daß bei einem Gerbsäurezusatze von 2 Proz. und 10-tägiger Feuchtlagerung des Tones dieser "ägyptisierte Ton" Steine liefern soll, die beim Trocknen weniger stark reißen und nach dem Brennen eine um 50 Proz. größere Festigkeit zeigen, wurde Zettlitzer Kaolin 1. unversetzt, 2. mit 2 Proz. Gerbsäure, 3. mit 2 Proz. Stärke, 4. mit 2 Proz. Dextrin feucht angemacht, drei Wochen feucht gelagert und dann zu Probekörpern verarbeitet, welche gleichzeitig auch aus frisch angemachtem Zettlitzer Kaolin geformt wurden. Auf den mit Gerbsäure und Dextrin versetzten Kaolinproben hatten sich während der Lagerung in feuchtem Zustande haarförmige Pilze gebildet, und die Gerbsäureprobe hatte eine bläulich graue Farbe (infolge des Eisengehaltes des Kaolins) angenommen. Die Probekörper wurden unter Beimischung von 2 Gew.-T. Normalsand auf 1 Gew.-T. Kaolin hergestellt, und es wurde an ihnen nach völliger Trocknung die Zugfestigkeit und die Schwindung ermittelt. Die Versuche mit je 7 Probekörpern ergaben folgende Durchschnittswerte:

Mit frisch Mit Kaolin mit 2 Froz.

Agemachtem ohne Zusatz gelsgert.

Gerbsäure gelagert.

101 Mit Kaolin Mit Kaolin mit 2 Proz. nit 2 Proz. Stärke Dextrin gelagert. . 1,01 . . 7,18 . gelagert. . 0,75 . . 6,92 . Zugfestigkeit in kg/qcm 0,56 . . 0,92 . Trockenschwindung linear 4,74 . . 6,41 .

Demnach übt die feuchte Lagerung des Kaolins ohne Zusatz schon einen sehr erheblichen Einfluß auf das Bindevermögen aus, die Gerbsäurelösung bringt nur noch eine geringe Steigerung hervor. Während Acheson aber eine Abnahme der Schwindung angibt, wurde bei vorliegenden Versuchen (in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen) mit der Zunahme der Zugfestigkeit auch eine Zunahme der Schwindung konstatiert. (Tonind.-Ztg. 1903. 27, 1838.)

Über Porzellanmassen.

Von Gg. C. Müller.

Je nach den Erzeugnissen, zu denen die Porzellanmassen dienen sollen, müssen ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung modifiziert werden. Kronacher Sand, welcher 62,52 Proz. Quarz, 29,09 Proz. Feldspat und 29,09 Proz. Tonsubstanz enthält, gibt im Verhältnis von 52,5 Gew.-T. mit 47,5 Gew.-T. Zettlitzer Kaolin ein gut durchscheinendes. bei Segerkegel 13 gar brennendes Porzellan. Als Glasur verwendet man hierzu einen Versatz, welcher besteht aus: 45 g Glühscherben, 20 g Feldspat, 15 g Quarz und 20 g Marmor. Eine sehr standhafte, bei Segerkegel 14-15 gar brennende Masse erhält man aus 55 Gew.-T. Zettlitzer Kaolin, 25 Gew.-T. Sand von Hohenbocka (welcher reine Kieselsäure ist) und 20 Gew.-T. norwegischem Feldspat. Für Artikel, die auf der Scheibe gedreht werden sollen, können dieser Masse 2 Proz. Glühscherben, für Gießmasse 5 Proz. Glühscherben zugesetzt werden. Als Glasur verwendet man hierzu folgenden Versatz: 32,5 g Sand von Hohenbocka, 25 g norwegischen Feldspat, 10 g geschlämmten Kaolin, 8,25 g Kalkspat, 24,25 g Glattscherben. Für Isolatorenmasse eignet sich folgende Mischung: 30 Gew.-T. böhmischer Kaolin, 40 Gew.-T. Sand von Hohenbocka, 20 Gew.-T. weißbrennender feuerfester Ton, 10 Gew.-T. Feldspat. Für Stanzmassen kann man eine Mischung aus 60 Gew.-T. Kronacher Sand und 40 Gew.-T. Halleschem Kapselton verwenden. (Sprechsaal 1903. 36, 1557.)

Die trockene Destillation von alkalischen Rückständen (Naphtha).

Von A. P. Lidow. Die alkalischen Rückstände, wie sie bei der Reinigung von Kerosin und Schmieröl erhalten werden, werden, wenn sie überhaupt Verwertung

finden, meist auf zweierlei Weise nutzbar gemacht: Entweder verbrennt man sie, und die Asche wird auf Soda oder Ätznatron verarbeitet, oder die Naphthasäuren werden durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, wobei aber das Natron als wertloses Sulfat verloren geht. Verf. schlägt folgendes Verfahren zur Nutzbarmachung der Rückstände der Kerosinreinigung vor: Die Rückstände werden Lach Möglichkeit durch Trocknen vom Wasser befreit und der trockenen Destillation unterworfen. Die Operation muß langsam und sehr vorsichtig ausgeführt werden, da die Masse anfangs stark schäumt. Es werden 45-60 Proz. Destillat

erhalten, welches das spez. Gew. 0,865 hat. Schon unter 100° beginnt die Destillation. Das Destillat ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche und schwach gelber Farbe. Es stellt in der Hauptsache ein Gemisch von Ketonen, gebildet durch Zersetzung der naphthensauren Salze, und von Kohlenwasserstoffen dar. Die Fraktion 110-150° hat ein spez. Gew. von 0,799 bei 20° C. löst Harze leicht auf und könnte als Ersatz für Terpentinöl benutzt werden. Die Fraktion 150 - 2000 hat das spez. Gewicht 0,8424 und den Flammpunkt von 35°, läßt sich mit Schwefelsäure und Ätznatron leicht reinigen und brennt in gewöhnlichen Kerosinlampen gut. Die höheren Fraktionen sind dunkler gefärbt, haben eine gewisse Viskosität und keinen ketonartigen Geruch. Der kohlige Rückstand enthält noch 30 Proz. Kohlenstoff, verbrennt leicht und kann zur Gewinnung von Soda benutzt werden. Die Verwertung der alkalischen Rückstände der Schmierölreinigung ist schwieriger, da sich das Wasser nur schwer trennen läßt. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 128.)

Diffusion nach Naudet.

Von Silz.

Verf. beschreibt Arbeitsgang und Vorzüge dieser, bekanntlich auf Diffusion bei hoher Temperatur unter beschleunigter und kontinuierlicher Zirkulation beruhenden Methode und berichtet über deren allerorten vorzügliche Erfolge. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1015.)

Diffusion nach Naudet und Melichar-Cerny. Von Andrlik.

Prinzipien und Ausführungsweisen dieser beiden Methoden zeigen große Analogien, so daß ein merklicher Unterschied nur in der Art hervortritt, in der die Beschleunigung des Saftumlaufes bewirkt wird. Über Erfolge und Ergebnisse der Arbeitsweise lassen sich wegen der Kürze der Beobachtungszeit endgiltige Angaben noch nicht machen, jedenfalls betrifft aber die raschere und bessere Auslaugung nicht nur den Zucker, sondern alle löslichen Bestandteile. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1903. 28, 2.)

Rübensaftreinigung durch Silicate.

Von Claaßen.

Verf. hält die Versuche, die Rümpler und Harm angestellt haben, für unzureichend und ihre Schlußfolgerungen für ganz unberechtigt und irrtümlich. (D. Zuckerind. 1903. 28, 1651.)

Die Anwendung des Kalkes.

Von Aulard.

Verf. legt den Hauptnachdruck darauf, daß dem Kalke genügende Zeit und Gelegenheit zur Einwirkung gegeben werde, er verrührt daher die kalten Säfte 1 Std. lang mit reichlichen Mengen Kalkmilch, erwärmt dann allmählich binnen einer weiteren Stunde bis 650, filtriert durch Pressen, setzt nochmals 5-8 g Kalk auf 1 l zu, erwärmt nach 1-stünd. Einwirkung bis 95° und saturiert dann erst, was ohne Fettzusatz und ohne Schäumen gelingt. Bei richtiger Ausführung und steter chemischer Kontrolle erhält man sehr reine, klare, farblose Säfte, und eine zweite Saturation ist (außer zu Anfang und Ende der Kampagne) ganz unnötig, soll aber der Sicherheit wegen vorerst dennoch beibehalten werden. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1027.)

Elektrolytische Reinigung des Rohrsaftes. Von Sch.

Erfolge und Leistungsfähigkeiten des Verfahrens von Say-Gramme haben in jüngster Zeit alles früher Erreichte bedeutend übertroffen und lassen die Einführung dieser Methode auch außerhalb Ägyptens erwarten. (D. Zuckerind. 1903. 28, 1673.)

Da ähnliche Nachrichten schon seit Jahren von Zeit zu Zeit auftauchen, sich bisher aber niemals bestätigt haben, so wird man gut tun, die Veröffentlichung kontrollierbarer Resultate abzuwarten.

Wärmeübertragung bei Verdampfung und Anwärmung der Zuckersäfte.

Von Claaßen. Verf. bespricht die von ihm schon früher bewiesene Veränderlichkeit des Wärmetransmissionskoeffizienten an Hand der Versuche, die Holborn, Dittenberger und Austin in der Physikalisch-Chemischen Reichsanstalt anstellten, und die zu einer ausreichenden Theorie der Verdampfung und Anwärmung führen. Berechnungen, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist, ergeben Koeffizienten, die gut mit dem praktisch beobachteten übereinstimmen; Rechnungen und Diagramme lassen ersehen, daß die maßgebenden Faktoren sich durchwegs gegenseitig beeinflussen, daß daher die theoretischen Ableitungen über die Größen und Konstruktionen der Verdampfapparate keinerlei Aussicht auf Erfolg bieten; für diese werden stets die praktischen Erfahrungen und Versuche maßgebend bleiben, während die Theorie das Verständnis der Vorgänge erschließt und ihre Beurteilung ermöglicht. (Ztschr.Zuckerind.1903.53,5.) \lambda

Denaturierung des Zuckers.

Von Stiepel.

Diese für manche Industrien (z. B. die Seifenfabrikation) wichtige Denaturierung läßt sich in einer, jede Steuerhinterziehung ausschließenden Weise mittels 1 Proz. gewöhnlichen Petroleums bewirken. (D. Zuckerind. 1903. 28, 1685.)

Über Tafelsirupe.

Von Stein.

Verf. erörtert an der Hand zahlreicher Analysen die Zusammensetzung der sogen. Tafelsirupe, bespricht deren Herstellung und Zubereitung und glaubt, daß der Sirupkonsum wie in England, so auch am Kontinent großer Ausbreitung fähig ist. Deklaration ist nötig, falls Stärkesirup zugesetzt wird, was man tut, um das Krystallisieren zu hindern; bessere Mittel hiergegen sind aber kleine Mengen Magnesia oder Aluminiumsulfat, sowie mehrstündiges tüchtiges Kochen. Im Sonnenlichte tritt keine Krystallisation ein, auf helle, dünne, salzarme und saure Sirupe wirkt Licht sogar invertierend. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 509.)

Farben- und Färberei-Technik.

Ein Vorschlag zur Nomenklatur der Azofarbstoffe.

Von Hans Bucherer.

Im Anschluß an die von G. Schultz auf dem 5. internationalen KongressefürangewandteChemie gegebeneAnregung¹⁶) machtVerf. folgende Vorschläge: Als Grundlage dient das von ihm vorgeschlagene 17) einfache künstliche System der Azofarbstoffe. Jeder Azofarbstoff wird zunächst entsprechend dem ihm danach zukommenden Symbol zum Ausdrucke gebracht, um die Komponenten an einer bestimmten Stelle und in einer bestimmten Reihenfolge einzuordnen. Jede, auch die Diazokomponente, enthält diejenige Bezeichnung, die ihr im unverbundenen Zustande zukommen würde; z. B. ist anstatt Amidoazobenzol zu sagen: Anilindiazoanilin. Zwischen die einzelnen Komponenten, die durch die Azogruppe miteinander verbunden sind, wird das Wort "diazo" eingeschoben beim Übergange von der Diazo- zur Azokomponente, dagegen das Wort "azo" im entgegengesetzten Falle des Überganges von der Azo- zur Diazokomponente. Betrachtet man z. B. den primären, als Naphtholblauschwarz bekannten Disazofarbstoff Anilin \longrightarrow H-Säure \longleftarrow p-Nitranilin, welcher durch Einwirkung zweier Diazokomponenten auf die kuppelungsfähige Azokomponente H-Säure entsteht, so wird man ihn nach diesem Schema als Anilin-diazo-H-Säure-azo-p-Nitranilin bezeichnen. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 390.)

Uber einige alkylierte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens. Von Richard Meyer und Joh. Maier.

Vor einigen Jahren hatte R. Meyer die als Chrysophenin und Diamingoldgelb im Handel befindlichen substantiven Baumwollazofarbstoffe untersucht und war zu dem Schlusse gekommen, daß diese nur je eine Athylgruppe enthalten und daher als saure Äthyläther der direkten Kombinationsprodukte von Phenol mit Diamidostilbendisulfosäure (Brillantgelb) bezw. Diamidonaphthalindisulfosäure zu betrachten seien. Auf Grund einer erneuten Untersuchung berichtigen die Verf. die früheren Befunde dahin, daß Chrysophenin und Diamingoldgelb nicht Mono-, sondern Diäthyläther sind:

 $CH \cdot C_6H_3(SO_3Na) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ $C_{10}H_4(SO_3Na)_2 {<} \begin{matrix} N:N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_6 \\ N:N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_6 \end{matrix}$ CH . C₆H₃(SO₃Na) . N : N . C₆H₄ . OC₂H₅ Chrysophenin Diamingoldgelb

Es liegen hier also zwei substantive Azofarbstoffe vor, welche weder eine Amid-, noch eine freie Phenolgruppe enthalten. Als salzbildende Gruppen sind nur Sulfogruppen vorhanden, und die Verwandtschaft zu den Spinnfasern muß daher durch diese vermittelt werden. Bekanntlich erteilt die Sulfogruppe an sich einem Chromogen nur geringes Färbevermögen. Chrysophenin und Diamingoldgelb können daher ihre kräftigen Farbstoffeigenschaften nur dem Umstande verdanken, daß sie - im Gegensatze z. B. zur Azobenzolsulfosäure - sowohl die chromophore Azogruppe, wie auch die Sulfogruppe zweimal enthalten und außerdem noch die doppelte Anzahl von Benzolkernen. Vergleichende Ausfärbungen mit Azobenzolsulfosäure, Oxyazobenzolsulfosäure und Athoxyazobenzolsulfosäure zeigten, daß alle drei Wolle in saurer Lösung, aber nur ziemlich schwach färben. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2970.) β

Beizenkonzentration und Beizenaufnahme bei der primären Metallbeizung.

Von P. Heermann.

Verf. bringt seine Veröffentlichung 18) über die primäre Metallbeizung zum Abschluß und bemerkt, daß entgegen der in der Praxis allgemein geltenden Ansicht konzentriertere Beizenbäder durchaus nicht immer mehr Metall als verdünntere abgeben. Die primäre Metallbeizung ist kein einfacher Prozeß, der sich in den 2 Phasen Imprägnierung und Dissoziation beim Waschen abspielt, sondern stellt einen effektiven Fall von Katalyse dar. Ferner ist die Hydrolysierung der Beizen zu berücksichtigen, welche bei einer gewissen Konzentration in die Erscheinung tritt; im nicht hydrolysierten Zustande ist die Beize gewissermaßen passiv und gibt nur sehr wenig an die Faser ab; tritt Hydrolyse ein, so nimmt die Faser mehr Beize auf. Eine größere Anzahl von Versuchsreihen ergibt folgende Resultate: Die höchst konzentrierten Zinn- und

Chem.-Ztg. 1903. 27, 591.
 Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1902. I, 8.
 Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 45, 151.

Eisenbeizen sind den Fasern gegenüber hinsichtlich Beizenabgabe durch eine ausgesprochene Passivität und andererseits durch starke Korrosionswirkung ausgezeichnet, welche mit dem spezifischen Gewichte abnehmen. Die Beizen erreichen allmählich den Höhepunkt ihrer Aktivität und verlieren dabei ihre Korrosionswirkung; von da an sinkt die Aktivität allmählich. Chrombeizen besitzen das Maximum ihrer Aktivität bei ihrer höchsten Konzentration. Tonerdebeizen scheinen insofern abnorm zu reagieren, als die leichteren Beizlösungen etwas größere Mengen an die Faser abzugeben befähigt erscheinen. Vorstehende Untersuchungen beziehen sich in erster Linie auf rohe und abgekochte Seide. (Färberztg. 1903. 14, 335, 350.) z

Über Mercerisieren.

Von H. Lange.

Verf. gibt auf Grund seiner persönlichen Kenntnis der Verhältnisse eine Geschichte der Erfindung des Erzeugens von Seidenglanz durch Mercerisieren von Baumwolle unter Spannung und stellt fest, daß die Ehre, diese Erfindung völlig selbständig gemacht zu haben, der Firma Thomas & Prevost gebührt, welche bei Untersuchungen über das Kreppen von Halbseiden-Geweben nach Garnier und Voland (D. R. P. 30966) die Entstehung von Seidenglanz beobachteten. Anschließend hieran wird die Ausführung des Mercerisierens unter Spannung besprochen. (Färberztg. 1903. 14, 365.)

Ameisensäure in der Lederfärberei.

Von Chas, Lamb.

Nachdem die "Society of Arts" festgestellt hatte, daß das Verderben des Bucheinbandleders auf die Anwendung von Schwefelsäure zurückzuführen sei, und andere Mineralsäuren ebenso gefährlich sein dürften, prüfte Verf. Milchsäure, Essigsäure und Ameisensäure und fand nur letztere geeignet, die Schwefelsäure beim Färben mit sauren Farbstoffen zu ersetzen und zwar im Verhältnis von 2 T. 40-proz. Ameisensäure für 1 T. konz. Schwefelsäure. Zum Abziehen des Leders zwecks Entfernung von Eisenflecken vor dem Färben in hellen Farben genügte aber Milchsäure nicht, und deswegen empfiehlt es sich, fleckenfreie Felle für helle Farben auszusuchen. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1903. 19, 251.)

Die Ansicht, daß die seit einigen Jahren beobachtete schnelle spontane Zerstörung der ledernen Bucheinbände auf Anwendung von Schwefelsäure zurückzuführen sei, ist durchaus nicht genügend begründet; diese Zerstörung dürfte im Gegenteil viel einfacher und natürlicher durch Anwendung minderwertigen ostindischen Ziegenleders zu erklären sein.

Neue Farbstoffe.

Salzfarben für Baumwolle: Diaminechtblau FFB, FFG (Leopold Cassella & Co.), Triazolrot 6B, 10B, Triazolviolett R, B neu (K. Oehler), Naphthaminbraun RB, 3B, 8B, U (Kalle & Co.), Montanabraun 3 G, Direktbraun N (Farbwerk Mühlheim), Plutoschwarz TG, TG extra (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Oxaminblau 3 B, Oxaminschwarz RN, Baumwollschwarz BG (Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

Sulfinfarben für Baumwolle: Thiogenbraun GC, GR, G2R, Thiogendunkelblau B, BT (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Pyrolblauschwarz (Farbwerk Mühlheim), Immedialmarron B konz., Immedialschwarzbraun konz., Immedialindon B, 3B, RR, RG, RB konz., Immedialdunkelgrün B (Leopold Cassella & Co.), Eklipskorinth G (J.R. Geigy & Co.), Katigengelb G, Katigengelbbraun R, Katigenblauschwarz B extra (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Thionbraun G, R, O, Thiongrün B, Thionblau B konz., Thionviolettschwarz A, Thionschwarz TB, TG, TR (Kalle & Co.).

Basische Farbstoffe: Rhodulinblau GG extra, Rhodamin 5 G

(Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

Saure Farbstoffe für Wolle: Azosäurerot B, Echtsäureviolett BE, RBE, RGE, Pigmentechtgelb R, G (nur für Niederschlagsfarben empfohlen), Neutralblau R, G (hauptsächlich für Halbwolle) (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). Azomerinoblau 3 B, G, Azomerinodunkelblau R, Indischgelb FF (Leopold Cassella & Co.). Wollrot R, Cyananthrol BGA, Neptungrün SBN (Badische Anilinund Soda-Fabrik). Brillanttuchblau B, B extra, G (Kalle & Co.).

Nachchromierungsfarbstoffe für Wolle: Anthracenchromblau B, R (Leopold Cassella & Co.). Diamantschwarz PVB, Säureanthracenrot G (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Säurealizarinschwarz SE, SET (Farbwerke vorm. Meister Lucius

Corichrom N und CN von Dr. Otto Eberhard & Co. in Ludwigslust, ist Titanlactat, als Beize für echte Farben auf Leder bestimmt.

Über die Konstitutionsformel des Anilinschwarzes von Goppelsroeder. Von Raymond Vidal. (Monit. scient. 1903. 4. Ser. 17, 798.)

Über Nitrosophenolfarbstoffe. II. Von H. Decker und B. Solonina. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2886.)

Über die Protocatechualdehydfarbstoffe. Von C. Liebermann.

(D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2913.)

Versuche zur Darstellung eines Tetraoxyindigos. Von F. Hayduck. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 2930.)

Berg- und Hüttenwesen.

Die leichten Aluminium-Legierungen.

Von Joseph W. Richards.

Chrom härtet Aluminium stark, diese Legierungen behalten auch ihre Härte beim Erhitzen oder Anlassen. Man empfiehlt einen Zusatz von 2,3 Proz.; bei 11 Proz. wird die Legierung brüchig. Titanlegierungen sind schwer herzustellen und sind außer Gebrauch. Mangan bis zu 5 Proz. macht die Legierung hart; zusammen mit Nickel und Kupfer entsteht die härteste leichte Aluminiumlegierung. Das Mangan wird in Form einer reichen im elektrischen Ofen hergestellten Aluminium-Manganlegierung eingeführt. Zinn macht Aluminium weißer und leichter lötbar. Aluminium-Silberlegierungen sind hart, fest, weißer als Aluminium, nehmen und behalten besser die Politur; sie werden zu Tischgeräten verarbeitet. Aus Nickel-Aluminiumlegierungen hat sich noch nichts machen lassen. Die Nickel-Aluminiumlegierungen des Handels sind solche aus Nickel, Aluminium und Kupfer. Für Walzzwecke enthalten sie 2-5 Proz. Cu + Ni, wovon der größere Teil Kupfer ist. Der Einfluß von Wolfram ist noch nicht genau festgestellt; Aluminium mit wenig Wolfram findet für Militärartikel Verwendung. Aluminium mit 2-3 Proz. Neusilber gibt eine feste zähe Legierung. Legierungen mit Magnesium bis 10 Proz. sind in Europa in Gebrauch. Zusatz von Zink zu Aluminium ist das billigste und wirksamste Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Bis zu 15 Proz. Zink sind die Legierungen schmiedbar, bei Guß kann bis 33 Proz. Zink zugesetzt werden, letztere Legierung ist immer noch sehr fest, aber weniger widerstandsfähig gegen Stoß als Legierungen mit weniger Zink. Legierungen bis zu 15 Proz. Zink können gewalzt und gezogen werden. Verf. gibt noch Vorschriften für die Herstellung, man schmilzt zuerst Aluminium ein und setzt dann das andere Metall zu unter Bedeckung mit Kohle. Vor allem muß eine Überhitzung vermieden werden. Beim Walzen und Verarbeiten müssen die Werkstücke öfter wieder erhitzt werden, da die Legierungen beim Verarbeiten härter werden. Das Walzen soll bei 150-200° erfolgen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 508.)

Neue Beobachtungen über den Einfluß von Silicium und Kohlenstoff auf den Schwefel im Eisen.

Von F. Wüst und A. Schüller.

Turner war der Ansicht, daß im Eisen beträchtliche Mengen von Schwefel und Silicium nicht nebeneinander bestehen können; Silicium treibe den Schwefel aus. Ledebur vermutet die Bildung und Verflüchtigung von Schwefelsilicium-Verbindungen. Es würden dabei in Frage kommen Siliciumsulfid (SiS2), Siliciumsubsulfid (SiS) und Siliciumoxysulfid (SiOS). Die Verf. haben zur Feststellung dieses Vorganges eine Reihe Schmelzungen vorgenommen, bei denen in der Beschickung der Siliciumgehalt von 1,37—50,16 Proz., der Schwefelgehalt von 0,48 bis 7,55 Proz. schwankte. Die Versuche ergaben, daß Silicium eine praktische Bedeutung als Entschwefelungsmittel nicht hat, indem sich ein Siliciumgehalt von 6 Proz. noch mit einem solchen von 3 Proz. Schwefel verträgt. Tatsächlich tritt aber doch eine Entschwefelung ein, und zwar erfolgt bei niederem Siliciumgehalte die Schwefelabscheidung infolge der mangelnden Legierungsfähigkeit von Silicium mit Schwefeleisen; bei größerem Siliciumgehalte tritt die Bildung und Verflüchtigung einer Schwefelsilicium-Verbindung ein, bei über 20 Proz. Silicium verflüchtigt sich aller Schwefel in chemischer Verbindung mit Silicium, so daß Schwefel nicht in nennenswerter Menge im Eisen bleibt. Besondere Versuche in einer Stickstoffatmosphäre ergaben, daß die Zusammensetzung des sich verflüchtigenden Körpers SiS ist, d. h. also, daß der Schwefel als Siliciumsubsulfid weggeht, welches durch die geringste Spur Feuchtigkeit zersetzt wird. Inbezug auf das gleichzeitige Zusammenvorkommen von Kohlenstoff und Schwefel in größerer Menge im Eisen nimmt man allgemein an, daß sich beide unter Bildung von Schwefelkohlenstoff verflüchtigen. Wie die Verf. nachweisen, ist diese Annahme ein Irrtum, es verflüchtigt sich nur Kohlenstoff als CO und CO2. Eisen hat zwar große Neigung, Kohlenstoff oder Schwefel aufzunehmen, beide können aber nebeneinander nicht gut bestehen. Ein Eisen mit gewissem Schwefelgehalte nimmt nur Kohlenstoff bis zu gewissem Grade auf, bei 26 Proz. S sind nur noch 0,17 Proz. Kohlenstoff im Eisen möglich. Schmilzt man hoch gekohltes Eisen mit Schwefeleisen zusammen, so trennt sich die Masse in zwei scharf geschiedene Schichten; die untere mit weißem Bruch enthielt 2,74 C und 2,59 S, die obere braune 0,17 C und 26,13 S. Kohlenstoff wirkt also nicht direkt entschwefelnd. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 1128.)

Manganerz als Entschwefelungsmittel im Kupolofen.

Von F. Wüst.

Dadurch, daß der deutsche Koks 0,7-1,3 Proz. Schwefel enthält, ist die deutsche Eisengießerei gegenüber der amerikanischen im Nachteile, weil wir zur Bekämpfung des Schwefels einen silicium- und manganreichen Einsatz wählen müssen, wodurch wieder Fremdkörper in die Gußstücke kommen. Sulzer-Großmann hat durch Versuche festgestellt, in welcher Weise ein wechselnder Kalkzuschlag auf die Einwirkung des Koksschwefels auf das Eisen sich betätigt. Es ergibt sich, daß unter normalen Verhältnissen mit einer Schwefelaufnahme von 20-40 Proz. aus dem Koksschwefel zu rechnen ist. Ein höherer Kalkzuschlag als 20-25 Proz. vermehrt zu sehr die Schlackenmenge und macht sie zu schwerschmelzig. P. Reusch hatte nun angegeben, daß ein Zuschlag von Manganerz ein vorzügliches Entschwefelungsmittel im Kupolofen sei. Verf. hat hierüber Versuche anstellen lassen. Auf 600 kg Roheisen und 36-38 kg Koks kamen 5 kg Manganerz und 6 kg Kalkstein; das Mittel von 33 Güssen war ein Gehalt des Eisens von: 2,18 Proz. Si, 0,75 Proz. Mn und 0,0595 Proz. S; bei Zusatz von 2,5 kg Manganerz: 1,75 Proz. Si, 0,65 Proz. Mn und 0,0865 Proz. S. Während so im Mittel mit Manganerzzuschlag ein Schwefelgehalt von 0,064 Proz. resultiert, ergibt sich aus der Untersuchung von 185 Gußstücken ohne diesen Zuschlag ein mittlerer Gehalt von 0,111 Proz. Schwefel. Man kann den Manganerzzuschlag umgehen durch Verwendung von Spiegeleisen, dessen Zusatz so geregelt wird, daß der Mangangehalt 1 Proz. beträgt. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 1134.)

Untersuchung über den Wärmehaushalt eines Tiegelofens. Von F. Wüst.

Die Untersuchungen wurden mit einem Gebläsetiegelofen vorgenommen, bei welchem der Wind erst an den Wänden des Tiegels vorbeistreicht und so vorgewärmt unter den Rost tritt. Die angeblich damit verbundene Brennstoffersparnis reduziert sich nach Berechnungen des Verf. auf rund 4 Proz. der vom Koks entwickelten Wärmemenge, und die Temperaturerhöhung beträgt nur 70°. In einem Falle handelt es sich um die Schmelzung von Barrenkupfer, Altmetall und Stangenzinn (100 kg), im anderen um Schmelzung von 100 kg Altmetall. Die Ergebnisse waren folgende:

38,8 Proz. 43,1 Proz. 4,8

Da die Gießtemperatur bei ungefähr 1050° liegt, so müssen die Gase mit mindestens 1000° abziehen, also die durch den Fuchs abziehende Wärme ist eigentlich nicht verloren. Der Unterschied der Posten "Unvollständige Verbrennung" beruht darauf, daß im zweiten Falle heißer Wind bei höherer Temperatur eingeführt wurde, wodurch mehr Kohlenoxyd in den Gasen sich bildete. (Stahl u. Eisen 1903. 23, 1138.) u

Veränderung des Gußeisens durch anhaltendes Glühen.

Von F. Wüst. Die Untersuchungen sollten Aufschluß über die Veränderungen des Gußeisens beim Glühen geben. Das Material wurde verschiedenen Stellen einer Ölgasretorte entnommen. Der Gesamtkohlenstoff betrug ursprünglich 3,39 Proz., davon waren 0,48 Proz. Graphit; es sind also rund 86 Proz. als Härtungs- oder Carbidkohle vorhanden. Die Zusammensetzung des Gusses glich, abgesehen vom Graphit, dem Temperguß, tatsächlich lassen sich auch die Vorgänge beim Betriebe der Retorte mit denen des Temperns vergleichen, nur sind es in einem Falle gasförmige Oxydationsmittel (O, CO2, H2O, SO2), im anderen Oxyde des Eisens. Die gebundene Kohle wird im festen Eisen durch Oxydationsmittel nicht beeinflußt. Beim anhaltenden Glühen bei 800-850° saigert der feste Kohlenstoff als Temperkohle oder amorphe Kohle aus, und diese wird dann durch oxydierende Gase verflüchtigt. Bei den 4 Probestücken stieg die Temperkohle von 0 auf 14, 56, 84 Proz. des selbständigen Kohlenstoffs (neben 14 Proz. Graphit). Die Verdampfung betrug bei der 3. Probe 0,35 Proz., bei der 4. aber 82 Proz. des ursprünglichen Gehaltes; infolgedessen war letzteres Stück auch schmiedbar. Die Vorgänge sind dieselben wie beim Glühfrischen. — Man nimmt weiter allgemein an, daß der ursprünglich als Graphit ausgeschiedene Kohlenstoff durch oxydierende Gase nicht angegriffen werde. Verf. zeigt an zwei Tempertöpfen, daß beim mehrmaligen Glühen bei 1000 — 1050° auch der Graphit verschwindet. Wahrscheinlich spielt der Schwefelgehalt des Brennstoffs eine Rolle dabei. Wenn nur die Temperkohle der Vergasung unterliegt, so müßte man für feuerbeständigen Guß am besten feinkörniges Gußeisen mit 1-1,2 Proz. Mangan wählen, weil hierdurch die Aussaigerung des Kohlenstoffs erschwert wird. (Stahlu. Eisen 1903. 23, 1136.) u

Die Cyanidlaugerei auf der Kalgurli-Grube, Kalgoorlie. Von Edwin O. Watt.

Das in Steinbrechern und Kugelmühlen zerkleinerte Erz geht, wenn nötig, zum Trocknen durch einen Howell-White-Ofen, wird weiter (auf 40 Maschen) vermahlen und gelangt in Edwardsche Röstöfen, von hier über eine Kühlflur in einen Mischer, wo das zerkleinerte Erz mit Wasser vermischt in Spitzlutten zur Trennung von Sand und Schlämmen gespült wird. Die Sande werden durch Perkolation mit Cyanidlösung wie gewöhnlich behandelt, nachdem sie aus Setzapparaten über amalgamierte Kupferplatten und über Halley-Herde zur Abscheidung der Konzentrate gegangen sind. Die Sande werden in besonderen Steigapparaten mit Druckluft in die Laugebottiche befördert. Im Kalgoorlie-Goldfelde werden die Schlämme allgemein in Stahlbottichen mit Cyanidoder Bromcyanlauge unter Verwendung mechanischer Rührer 16-24 Std. behandelt. Eine Ausnahme hiervon macht die Golden Horseshoe-Grube,

wo die Schlämme direkt in die Filterpressen gepumpt und in diesen mit Cyanidlaugen behandelt werden, und die Kalgurli-Grube, wo die Schlämme 3 Std. lang mit gepreßter Luft behandelt werden. Die Veranlassung zur Einführung der letzteren Methode gab die Beobachtung, daß aus Schlämmen, wenn diese mit Lauge und Preßluft längere Zeit im Druckkessel gestanden hatten, bevor sie in die Filterpresse gingen, eine höhere Goldextraktion erzielt wurde. Verf. beschreibt die Einrichtung für die pneumatische Durchmischung und die Druckbottiche für die Filterpressen genauer. Bei mechanischer Rührung braucht man 24 Std. Zeit und 21/4 Pfd. Cyankalium für eine gute Extraktion, bei den pneumatischen Durchmischungen 3 Std., 1 Pfd. Cyankalium, und das Ausbringen ist wesentlich besser. Das Verfahren steht seit 10 Monaten auf der Kalgurli-Grube in Anwendung. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 317.) u

Eine kontinuierliche Filterpresse.

Diese "Argo"-Maschine ist für die Cyanidlaugerei von Golderzen bestimmt. Die Schlämme werden mit der Cyanidlösung angerührt und fließen dann durch eine Art Verteilungstrichter auf ein Band ohne Ende, bestehend aus Zwillich-Filtertuch. Dieses Band bewegt sich nun über einen Vakuumkasten, welcher oben einen Ausschnitt hat, die Lösung wird aus dem Schlamme abgesaugt, und letzterer bildet eine Lage einer steifen Paste, auf dem Bande, welche am Ende des Apparates durch Abstreicher in Stücken heruntergekratzt wird. Das Band geht dann durch Wasser, wird dort abgeputzt und kommt, durch zwei Rollen geführt, wieder nach oben. Die Breite des Bandes beträgt 1,05 m. Zur vollständigen Entfernung der Cyanidlösung ist noch eine zweite Maschine nötig; die von der ersteren kommenden Schlammstücke, die noch 15 Proz. Feuchtigkeit enthalten, werden wieder mit Wasser (oder bei 3 Maschinen mit dünnerer Lauge) verrührt und nochmals aufgegeben. Zwei Maschinen brauchen 20 P.S. und liefern in 24 Std. 150 t gewaschene und gepreßte Schlämme. Bei einer Probe mit Schlämmen (mit 6 dwt Gold) werden 75 Proz. des Goldes ausgebracht. Die Maschine soll die großen Setzbottiche und auch die intermittierenden Filterpressen bei der Goldlaugerei ersetzen. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 589.) u

Zur Technologie des Kupfers und seiner Legierungen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1903. 51, 580.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Zur Kenntnis des Verhaltens "unangreifbarer" Anoden, insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure.

Von R. Luther und F. J. Brislee.

Die Verf. suchen durch Aufnahme von Zersetzungs-Spannungskurven zu beweisen, daß die reversible anodische Chlorentwickelung an einer glatten Platinelektrode ein sekundärer Vorgang ist. Sie stellen dabei fest, daß der Zustand der Platinoberfläche von wesentlicher Bedeutung für die Gestalt der anodischen Zersetzungs-Spannungskurve von sauren Chloridlösungen ist. Hierbei wird wahrscheinlich gemacht, daß mindestens drei verschiedene Zustände der Platinoberfläche angenommen werden müssen. An Iridium-Elektroden findet die Chlorentwickelung praktisch reversibel statt, ohne daß sie wie Platinelektroden hierbei passiv werden, dabei entwickelt sich der Sauerstoff an ihnen bei angenähert derselben Anodenspannung wie an platinierten Platinelektroden. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 45, 216.)

Das Acker-Verfahren der Atznatronfabrikation. Von H. B.

Das von The Acker Process Company an den Niagarafällen angewendete Verfahren besteht darin, geschmolzenes Kochsalz der Elektrolyse auszusetzen, wobei als Kathode geschmolzenes Blei, als Anoden Graphitzylinder mit rechteckigen Endplatten dienen. Das Chlor wird besonders aufgefangen. Das mit Natrium legierte Blei wird einem Wasserdampfstrahle von 2,8—3 at Spannung ausgesetzt, der das Natrium in Ätznatron überführt, während der Wasserstoff entweicht. Die Acker-Gesellschaft hat gegenwärtig 50 elektrolytische Apparate in Betrieb, von denen jeder bei 7 V. Spannung 8000 A. erhält und täglich 261 kg Ätznatron von 97,7 Proz. und die entsprechende Menge Chlor liefert. Die elektrische Pferdestärke erzeugt somit täglich 3,45 kg Atznatron und 3,1 kg Chlor. Das Werk ist seit drei Jahren in Betrieb. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 66.) d

Das Verfahren Castner zur Abscheidung des Natriums. Von H. Becker.

Das bereits 1890 patentierte Verfahren wird beschrieben. Zum Schlusse werden die Werke namhaft gemacht, in denen es in Anwendung steht. Es sind das in Deutschland die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst, die Elektrochemischen Werke Natrium in Bitterfeld, in Frankreich die Werke der Société d'Électro-Chimie in Gavet (Isère), in England die der Castner-Kellner Company in Weston Point, endlich in Nordamerika die der Electro Chemical Company an den Niagarafallen. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 65.)

Der von Lomax angegebene

Ofen zur Gewinnung der Oxyde des Bleies und des Zinns.

Der Boden des auf dem Gérardschen Prinzipe beruhenden Ofens besteht aus einem horizontalen Kanal mit zwei Aushöhlungen, in welchen das fast kalte Metall mit den 5 oder 6 Elektroden in Berührung steht. In dem dazwischen liegenden Teile des Kanals erhält es eine sehr hohe Temperatur und wird hier einem aus drei oder vier Röhren austretenden Strome kalter oder heißer Luft ausgesetzt, welcher das Oxyd bildet und in einen besonderen Raum führt. Nach Angabe des Erfinders erhält man reines Zinndioxyd, wenn Luft von 400° in Zinn von 1200° geblasen wird, durch Einblasen von kalter Luft aber Zinnasche. Zur Bereitung von Bleioxyd wendet man kalte Luft an. (L'Ind. électro-chim. 1903.7,69.) \overline{d}

Zur Kritik der voltametrischen Wage im Langbeinschen Handbuche der elektrolytischen Metallniederschläge.

Von W. Pfanhauser.

Verf. weist die von Langbein seiner Wage 19) gemachten Vorwürfe zurück und kritisiert den von diesem eingeführten voltametrischen Kontrollapparat. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 860.)

Zur Theorie des Reststromes.

Von Ugo Grassi.

Dem Verf. gelingt es, eine Fehlerquelle, welche die Salomonschen Messungen über die Stärke des Reststromes 20) entstellt hatte, aufzudecken und zu beseitigen. Salomon hatte nämlich bei seinen Versuchen die Elektroden stets vertikal gestellt. Die dadurch entstehenden Dichtigkeitsunterschiede gaben zu Konvektionsströmen in der Lösung Veranlassung. Diesen Fehler beseitigt Verf., indem er einmal die Elektroden horizontal übereinander anordnet und ferner die Lösung durch Agar-Agar-Zusatz kolloidal erstarren läßt. Die so erhaltenen Werte geben eine gute Bestätigung der Nernst-Salomonschen Formel über die Intensität des Reststromes. (Ztschr. physikal. Chem. 1903. 44, 460.)

Unter Öl laufende Kommutatorbürsten.

Von M. Osnos.

Um die Funkenbildung an Kommutatoren und deren Erwärmung zu verhindern, will Verf. die Bürsten unter Öl laufen lassen, indem er den Kommutator als Hohlzylinder ausbildet, dessen Inneres die Segmente und die darauf schleifenden Bürsten enthält und mit einer genügenden Ölmenge versehen wird. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1903. 21, 580.)

Abgeschen von der Schwierigkeit der mechanischen Ausführung ist bei Verwirklichung dieses Vorschlages zu befürchten, daß die Ölschicht zwischen Bürsten und Segmenten dicker wird, als dem Übergang des Stromes von diesen zu jenen zuträglich ist.

Die Osmiumlampe.

Nach der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und der von Wedding vorgenommenen Prüfung der Osmiumlampe geht deren Lebensdauer weit über 1000 Brennstunden hinaus, während sie nur 1,4 W. für eine Kerzenstärke verbraucht. Da die Glasbirne nicht geschwärzt wird, kann diese Lebensdauer sehr vollständig ausgenutzt werden. Um die Lampe auch bei einer Netzspannung von 120 V. gebrauchen zu können, hat die Auergesellschaft unter dem Namen Divisor einen Spannungsteiler hergestellt, der diese Spannung in drei Teile von je 40 V. teilt und drei unabhängige Kreise von Osmiumlampen zu speisen gestattet. Er besteht aus einem Umformer mit einer einzigen in drei Unterabteilungen geteilten Wickelung, der mit seinen Außenklemmen an das Netz gelegt wird und einen besseren Wirkungsgrad besitzt als ein gewöhnlicher Umformer. (Elektrotechn. Ztschr. 1903. 24, 888.)

Schade nur, daß es so wenig Osmium auf der Erde gibt.

16. Photochemie. Photographie.

Professor G. Jägers Theorie des photographischen Prozesses. Von K. Schwarzschild.

Gustav Jäger21) greift zum ersten Male in seiner Abhandlung "Zur Theorie des photographischen Prozesses" die interessante Frage auf, wie die Beziehungen zwischen Belichtungszeit, Belichtungsintensität, Entwickelungsdauer, Konzentration des Entwicklers usw. einerseits und der schließlich entstehenden Schwärzung des Negativs andererseits mathematisch zu fassen seien. Er arbeitete dabei mit folgenden Voraussetzungen: a) Für den Belichtungsvorgang. 1. Das Licht erleidet beim Eindringen in die Schicht eine Absorption, die nach dem gewöhnlichen Absorptionsgesetze erfolgt. 2. Nennt man das nicht belichtete Bromsilber passiv, das auf den Entwickler reagierende dagegen aktiv, dann ist die in der Zeiteinheit an einer bestimmten Stelle in der Schicht entstehende Menge aktiven Bromsilbers proportional der an dieser Stelle herrschenden Lichtintensität und der dort noch vorhandenen Menge

Chem.-Ztg. Repert. 1901. 25, 324.
 Ztschr. physikal. Chem. 1897. 24, 54.
 Sitzungsber. k. k. österr. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1902. 3.

unveränderten Bromsilbers. 3. Der Satz 2 gilt erst von dem Momente an, wo jeder Stelle der Schicht ein gewisser feststehender, zur Erzielung der photochemischen Induktion notwendiger Energiebetrag zugeströmt b) Für den Entwickelungsprozeß. 1. Die an der chemischen Reaktion teilnehmenden Komponenten sind der Entwickler, das aktive Bromsilber, reduziertes Silber und die durch die Reaktion entstehende neue Verbindung. Die Geschwindigkeit der Reaktion folgt dem allgemeinen "Massenwirkungsgesetz". 2. Bei der Reaktion geht das aktive Bromsilber in Silber über. 3. Die Konzentration der neu entstehenden Verbindung in der Gelatine ist jederzeit proportional der Konzentration des freien Silbers. - Es ergibt sich hieraus eine gewisse Formel: Für die an jeder Stelle des Bildes zum Schlusse vorhandene Menge reduzierten Silbers N folgt unmittelbar das mit der Schwärzung einfach zusammenhängende Verhältnis des durchgelassenen Lichtes L zum auffallenden Lo nach der Gleichung: $\frac{L}{L_o}=e-fN$ (f durchschnittlicher Querschnitt der Silberkörner). Im speziellen Falle kurzer Entwickelung mit verdünntem Entwickler ergibt sich der einfache Satz, daß die Schwärzung der Platte proportional der Konzentration des Entwicklers, der Menge des aktiven Bromsilbers und der Entwickelungsdauer ist. Dieser Satz ließ sich in allen drei Hinsichten experimentell bestätigen. (Eders Jahrb. Phot. 1903. 17, 109.)

Über die Wirkung des Ammoniaks in Farbstoffbädern. Von G. Eberhard.

Manche Farbensensibilisatoren zeigen erst dann ihre volle Wirkung, wenn dem Farbstoffbade Ammoniak (1-2 Proz.) hinzugefügt wird. Der Verf. hat eine Beobachtung gemacht, welche einiges für eine spätere Erklärung dieser Erscheinung beitragen dürfte. Er fand nämlich, daß Platten (Chlorbromsilberplatten), die in einem mehrfach gebrauchten, ammoniakhaltigen Bade gefärbt wurden, starken Schleier zeigten, während sie sich in einem ammoniakfreien Bade durchaus normal verhielten, sogar bis zur Erschöpfung des Bades. Diese Schleierbildung glaubt der Verf. dem durch das schwache Ammoniakbad gelösten Chlorsilber zuschreiben zu müssen. Es wäre demnach nicht undenkbar, daß gerade die in den ammoniakhaltigen Bädern aus den Platten selbst herausgelösten Silbersalze einen wesentlichen Einfluß auf die Sensibilisierung haben. (Eders Jahrb. Phot. 1903. 17, 55.)

Über die Cyaninfarbstoffe.

Von E. König.

Das Cyanin (der bei der Behandlung eines Gemenges von Chinolinund Lepidinjodamylat mit Ätzkali entstehende Farbstoff) hat in der Photographie als Rotsensibilisator eine große Bedeutung erlangt. Es hat aber die unangenehme Eigenschaft, die Gesamtempfindlichkeit der Platten stark herabzudrücken und leicht Schleier zu erzeugen. Nach mehreren Literaturangaben soll das Chlorcyanin gegenüber dem Jodcyanin allerlei Vorzüge besitzen. Verf. hat sich jedoch davon überzeugt, daß die Chlorverbindung (durch Behandlung des Cyaninjodids mit feuchtem Chlorsilber dargestellt) nicht besser wirkt als das Jodid. Dieselbe Erfahrung hatte früher schon A. v. Hübl 22) gemacht. Es ist nicht recht begreiflich, warum noch immer das alte Lepidinamylcyanin in den Handel kommt und nicht das Lepidinäthyleyanin, das viel leichter herstellbar und auch viel leichter zu reinigen ist. Zudem bietet die Äthylverbindung bei der Herstellung von Badeplatten noch den großen Vorteil, daß sie viel leichter in Wasser löslich ist als die Amylverbindung. (Eders Jahrb. Phot. 1903. 17, 9.)

Photochemie einiger emulgierter Schwermetallverbindungen. Lüppo-Cramer. (Eders Jahrb. Phot. 1903. 17, 30.)

Zur Photochemie des Jodsilbers. Von Lüppo-Cramer. (Eders Jahrb. Phot. 1903. 17, 40.)

Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen. G. C. Schmidt. (Eders Jahrb. Phot. 1903. 17, 64.)

17. Gewerbliche Mitteilungen.

Plansichter.

Von der Maschinenfabrik A. Jasse, Berlin N., wird ein unter D. R. P. 144216 patentierter Plansichter in den Handel gebracht, welcher vollkommen staubfrei arbeitet; ferner werden die einzelnen Siebe nur durch seitliche Spannschrauben zusammengehalten, die, mit Hand-rädchen versehen, sehr bequem gelöst werden können (wodurch es möglich ist, die Maschine zwecks Reinigung der einzelnen Siebe in einigen Minuten auseinander zu nehmen), und in der Hauptsache bewirkt eine Abklopfvorrichtung, welche aber nicht gegen die Bespannung, sondern gegen die Siebsprossen arbeitet, eine vollkommene Reinhaltung der Gaze, ohne diese auch nur im geringsten anzugreifen. Als wesentlicher Vorteil dieser Maschine verdient noch erwähnt zu werden, daß sie sehr leicht arbeitet und wenig Platz gebraucht, so daß die Aufstellung wohl in allen Betrieben möglich sein wird.

²²⁾ Atelier des Phot. 1899. 6, 5.