Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 21. November 1903. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 93.) No. 21. 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 Ozonbildung.

Von E. Goldstein.

Verf. teilt verschiedene interessante Versuche über Ozonbildung mit, wovon hier nur einiges herausgegriffen sei. Läßt man die Entladung eines Induktoriums durch ein auf einige Millimeter Quecksilberdruck evakuiertes Rohr aus Quarzglas (geschmolzener Bergkrystall, von Dr. Siebert & Kühn-Kassel hergestellt) gehen, so tritt ein intensiver Ozongeruch in der Nähe des Quarzrohres auf. Dieser verschwindet augenblicklich, wenn die Entladung unterbrochen wird, und setzt sofort mit ihrem Wiederbeginn von neuem ein. An den Glasteilen der Röhren, sowie an ganz aus gewöhnlichem Glase gefertigten Entladungsröhren tritt der Ozongeruch nicht auf. Die beschriebene Erscheinung ist also wohl dahin zu deuten, daß durch das Quarzglas ultraviolette Lichtstrahlen sehr kleiner Wellenlänge hindurchtreten, und daß durch diese der Luftsauerstoff in Ozon verwandelt wird. Bekanntlich gehört Bergkrystall zu den für ultraviolettes Licht durchlässigsten Substanzen. — Weiter prüfte Verf., wie weit sich Sauerstoff, der in das Innere einer Geißlerschen Röhre geleitet wird, beim Durchgange der leuchtenden Entladung ozonisieren läßt. Es ergab sich, daß Sauerstoff unter diesen Umständen bei gleichzeitiger Kühlung (mittels flüssiger Luft) zu 100 Proz. in Ozon übergeführt wird. Verf. beschreibt die von ihm gewählte Versuchsanordnung eingehend. (D. chem. Ges. Ber. *1903*. **36**, 3042.) β

Gips und Anhydrit.

Von J. H. van't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert und G. Just.

Die Verf. haben ihre umfangreichen Studien über Gips und dessen Verwandlungen unter Heranziehung der beiden technisch wichtigen Gipsformen, des Stuck- und Estrichgipses, nunmehr zusammengefaßt. Um die Verhältnisse, unter denen die gegenseitige Umwandlung von Gips ($CaSO_4 . H_2O$) in Stuckgips ($CaSO_4 . \frac{1}{2} H_2O$), das sogenannte Halbhydrat, erfolgt, überblicken zu können, wurde die Maximaltension des Krystallwassers im Gleichgewichte:

$$2\,CaSO_4 . 2\,H_2O \rightleftharpoons (CaSO_4)_2H_2O + H_2O_{Dampf}$$

gemessen. Dieser Bestimmung stand hauptsächlich die verzögerte Einstellung der Gleichgewichtslage, die oft nach Tagen und Monaten noch nicht erreicht ist, hinderlich im Wege. Diese Schwierigkeit umgingen die Verf. durch folgende Kunstgriffe. Um zunächst den Siedepunkt des Gipses festzulegen, d. h. diejenige Temperatur, bei der die Krystallwassertension in Gips 1 at erreicht, gingen sie von dem Prinzipe aus, daß Zusetzen von Kochsalz zu siedendem Wasser, bei Anwesenheit von Gips als Bodenkörper, zunächst eine der Chlornatriummenge proportionale Steigung des Siedepunktes veranlaßt. Dann aber wird beim Entwässern des Gipses eine konstante Einstellung sich zeigen bis zur völligen Umwandlung in Halbhydrat. Ähnliches läßt sich bei derselben Temperatur erwarten, falls umgekehrt mit einer konzentrierten Salzlösung und Halbhydrat unter allmählichem Zusatze von Wasser gearbeitet wird. Auf diese Weise wurde der Siedepunkt auf 101,45° festgelegt. Nach dem gleichen Siedeverfahren bei niederem Drucke wurde die Krystallwassertension des Gipses bei tieferen Temperaturen bestimmt. Ein anderes Verfahren führte bei Zimmertemperatur (25°) zum Ziele. Zunächst wurden Magnesiumchloridlösungen verschiedener Konzentration mit Gips und Halbhydrat gerührt. Mikroskopisch zeigte sich, daß die Lösung $MgCl_2 . 11{,}2\,H_2O$ das Halbhydrat nach dreitägigem Rühren in Gips, dagegen die Lösung $MgCl_2 . 10{,}8\,H_2O$ in derselben Zeit Gips in Halbhydrat verwandelt. Die Krystallwassertension des Gipses ist also gleich der einer zwischenliegenden Lösung und wurde so zu 9,1 mm bei 25° bestimmt. An der Hand der thermodynamischen Beziehung zwischen Tension und Temperatur: $\log \frac{p}{p_w} = \frac{A}{T} + B$, worin p die Krystallwassertension des Gipses, p_w die Maximaltension des Wasserdampfes bei derselben Temperatur T (in absoluter Skala) bedeuten, ließ sich, nachdem nunmehr die Krystallwassertension bei zwei Temperaturen (101,45° und 25°) bekannt war, die Tension auch bei den zwischenliegenden Temperaturen rechnerisch ermitteln. Die so berechneten Tensionen stimmten mit den von Armstrong, Weigert und Lescoeur direkt gemessenen hinreichend überein. Aus obiger Formel folgt ferner, daß bei 107,2° $p = p_w$ wird, d. h. die Maximaltensionen von Gips und Wasser einander gleich sind. Da sich Gips in Wasser sehr wenig löst, so hat diese Temperatur noch eine andere Bedeutung. Bei 107,2° fängt die Tension des Krystallwassers an, diejenige der gesättigten Gipslösung zu übersteigen. Das Krystallwasser wird daher im zugeschmolzenen Rohre als flüssiges Wasser austreten, der Gips unter teilweiser Schmelzung in Halbhydrat und Wasser sich verwandeln. Da diese Umwandlung von einer Volumvergrößerung begleitet ist, wurde versucht, diesen Umwandlungspunkt direkt mit dem Dilatometer zu ermitteln. Zunächst trat die gesuchte Erscheinung infolge von Verzögerung erst bei 120° auf, nachdem aber die erfolgte Ausdehnung bei gewöhnlicher Temperatur zur Hälfte rückgängig gemacht war, wurde dieser Umwandlungspunkt, der Schmelzpunkt des Gipses, wie erwartet, bei 107° gefunden.

Der Temperaturpunkt, bei dem eine weitere Wasserabspaltung unter Anhydritbildung stattfindet, wurde zunächst oberhalb 107° gesucht, da im allgemeinen der stufenweise Wasserverlust bei Hydraten bei allmählich ansteigender Temperatur stattfindet. Es zeigte sich aber, daß beim Gips die Bildung von Anhydrit derjenigen von Halbhydrat vorangeht, daß also die Maximaltension des Krystallwassers im Gips bei der Bildung von Anhydrit größer sein muß als diejenige bei der Bildung von Halbhydrat. Der Anhydrit tritt in wenigstens zwei Modifikationen auf: die in der Natur vorkommende, die sich äußerst schwer löst und dementsprechend sehr langsam Gips bildet, so daß dieser Prozeß für die Praxis nicht in Betracht kommt, sondern sich nur geologisch zeigt, und der lösliche, schnell abhärtende Anhydrit, den man am besten erhält, indem man Stuckgips mit der etwa 20-fachen Menge Wasser hydratisiert. Die so erhaltenen feinen Nadeln gehen bei 100° in löslichen Anhydrit über. Zunächst wurde der Umwandlungspunkt von Gips in löslichen Anhydrit bestimmt. Die Beobachtung, daß letzterer mit äußerster Leichtigkeit Wasser aufnimmt, führte zu einer abgeänderten Methode der Tensionsbestimmung, indem man vom Entwässerungsprodukte ausgeht und Wasser als Dampf zufügt. Zu diesem Zwecke wurde ein eigenes Tensimeter angefertigt, das erlaubte, direkt die Tensionsdifferenz abzulesen unter Anwendung von Anhydrit einerseits und Halbhyrat andererseits. So wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10° und 72° die Tensionen bestimmt. Sie lagen, wie erwartet, für die Gips-Anhydritmischung höher als diejenigen der Mischung von Gips und Halbhydrat. Aus diesen Tensionen wurde nach der obigen thermodynamischen Formel die Umwandlungstemperatur für den Vorgang: $CaSO_4 . 2\,H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 + 2\,H_2O_{(flüssig)}$ zu 93° berechnet. Ihre Lage zwischen 80° und 100° wurde durch einige Messungen bestätigt. Tritt, wie gezeigt, die Bildung des Anhydrits aus Gips schon bei einer tieferen Temperatur als diejenige von Halbhydrat ein, so muß der letzte Körper sich gemäß der Gleichung $2\,(CaSO_4)_2H_2O = CaSO_4 . 2H_2O + 3\,CaSO_4$ verwandeln können, also metastabil sein. Darauf weist auch in den natürlichen Salzlagern das Fehlen einer Zwischenschicht von Halbhydrat an der Grenze von Gips und Anhydrit hin. — Da der lösliche Anhydrit sich dem unlöslichen gegenüber als ein instabiler Körper verhält, muß die Krystallwassertension im Gips bei Bildung dieser Anhydritform wiederum größer sein als diejenige, welche das Krystallwasser im Gips bei Umwandlung in löslichen Anhydrit zeigt, und diese Umwandlungstemperatur noch tiefer liegen als die der ersten Umwandlung. Da direkte Tensionsbestimmung bei dieser Anhydritbildung nicht sehr aussichtsreich erschien, wurde wiederum die indirekte Bestimmungsmethode bei Anwesenheit von Salzlösungen gewählt. Auf diese Weise wurde die Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit in gesättigter Chlornatriumlösung bei etwa 30°, in gesättigter Bromnatriumlösung bei etwa 50° gefunden. Direkte Bestimmung der Tension im Tensimeter bei 45°, die allerdings mehrere Monate in Anspruch nahm, konnte die aus den beiden Beobachtungen mittels der oben erwähnten thermodynamischen Beziehung für zwischenliegende Temperaturen berechnete Krystallwassertension bestätigen. Die gleiche Formel berechnet die Umwandlungstemperatur Gips — unlöslicher Anhydrit zu 63,5°. — Den hydraulischen oder Estrichgips erhält man durch Brennen des natürlichen Gipses. Während bei dessen Verarbeitung auf Stuckgips, dem sogenannten Gipskochen, die Temperatur von 120—130° nicht überschritten wird, werden beim Estrichbrennen höhere Temperaturen angewendet. Dementsprechend ist das Produkt wasserfrei, doch

ist es nicht der sogenannte totgebrannte Gips, da die Fähigkeit zum Binden von Wasser noch nicht verloren gegangen ist. Doch ist die Dauer des Abbindens eine größere. Während Stuckgips in $^1/_4$ Stunde erhärtet, erfolgt das Festwerden des Estrichs erst nach einigen Tagen, und zur Aufnahme der theorerisch erforderlichen Wassermenge vergehen mehrere Wochen. Durch Messung der Volumänderung beim Abhärten des Estrichgipses wurde zunächst der Einfluß verfolgt, den die Brenntemperatur auf die Abbindefähigkeit hat. Es zeigte sich, daß der bei 300° erhitzte Gips langsamer abbindet als der bei 200° erhitzte. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Estrichgips kein Produkt von höherer als Totbrenntemperatur ist. Auch zeigte sich ein deutlicher Einfluß der Krystallstruktur auf die Abbindefähigkeit, ein amorpher Gips verliert die Fähigkeit zum Abbinden viel leichter als ein krystallisiertes, wohlausgebildetes Halbhydrat. (Ztschr. physikal. Chem. *1903.* **45**, 257.) *n*

Bestimmung des Molekulargewichtes der Metallchloride.

Von L. Rügheimer.

Verf. verfuhr derart, daß auf die Molekulargröße auf Grund des Raoultschen Dampfdruckgesetzes geschlossen wurde, also aus der Differenz des Dampfdruckes des Lösungsmittels und der Lösung bei derselben Temperatur, und zwar der Temperatur der siedenden Lösung. Die Bestimmung des Dampfdruckes des Lösungsmittels beim Siedepunkt der Lösung war eine indirekte — aus dem Verlaufe der Siedekurve. Auf die Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden. Als Lösungsmittel diente siedendes Wismutchlorid, da dieses den an das Lösungsmittel zu stellenden Anforderungen genügte, daß es nämlich im siedenden Zustande andere Metallchloride in genügender Menge zu lösen befähigt ist, und daß sein Dampf im gesättigten Zustande bereits eine annähernd normale Dichte besitzt. Beides ist beim Wismutchlorid der Fall. Verf. hat (in Gemeinschaft mit Rudolfi) u. a. mit folgenden Chloriden: Natriumchlorid NaCl, Baryumchlorid $BaCl_2$, Strontiumchlorid $SrCl_2$, Manganchlorür $MnCl_2$, Kobaltchlorür $CoCl_2$, Kupferchlorid $CuCl_2$, Resultate erhalten, die mit den berechneten Molekulargewichten gut übereinstimmen und die üblichen Formeln und somit auch die betreffenden Atomgrößen bestätigen. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3030.) *β*

Thermochemische Studie über einige Legierungen von Kupfer und Aluminium.

Von W. Louguinine und A. Schukareff.

Die Bestimmung der Wärmetönung bei der Bildung von Kupfer-Aluminiumlegierungen bietet große Schwierigkeiten, da die üblichen Reagentien entweder auf das eine oder auf das andere der beiden Metalle nicht einwirken. Die Verf. bedienen sich daher nach Berthelots Rat einer Lösung von Brom in Bromkalium. Sie konnten dieselbe jedoch nur für Legierungen mit weniger als 50 Proz. Aluminium verwenden, da bei höherem Prozentgehalte die Hauptreaktion von einer Nebenreaktion begleitet ist, die wahrscheinlich nach der Formel:

$$Al + Br + 2H_2O = Al(OH)_2Br + H_2$$

Wasserstoff entwickelt. Zunächst wurde die Bildungswärme von gelöstem Kupferbromid bestimmt, ausgehend von metallischem Kupfer und flüssigem Brom. Sie betrug 39484 Kal. Die Abweichung dieses Wertes von dem von Thomsen gegebenen (40900 Kal.) kann dadurch bedingt sein, daß sich der Thomsensche Wert bezieht auf Kupferbromid, gelöst in Wasser, die Zahl der Verf. hingegen auf Kupferbromid, gelöst in einer Brombromkaliumlösung. Die Reaktionswärme bei dem Übergange von 1 g Aluminium in Aluminiumbromid fanden die Verf. zu 7489 Kal., während Berthelot diese zu 7655 Kal. bestimmt hatte. Als Bildungswärme des Kupferbromides legten die Verf. die von ihnen gefundene Zahl zu Grunde. In der folgenden Tabelle sind die für die einzelnen Kupfer-Aluminiumlegierungen erhaltenen Bildungswärmen zusammengestellt, indem in Kolumne A der von den Verf., in Kolumne B der von Berthelot gefundene Wert für die Bildungswärme des Aluminiumbromids eingesetzt ist:

	A	B		A	B
Cu_3Al	123,5	145,3	$CuAl$	20,8	73,2
Cu_2Al	137,9	166,8	Cu_2Al_3	48,9	116,3
Cu_3Al_2	71,0	107,2	$CuAl_2$	— 57,2	15,7

Wie man sieht, befolgen die Zahlen beider Kolumnen die gleiche Reihenfolge, nur sind die Zahlen in B größer als die in A. Cu_2Al bildet sich unter der größten Wärmeentwickelung, es scheint also eine wohldefinierte Verbindung und keine bloße Lösung der Metalle ineinander zu sein. Auch zwei andere wohldefinierte Verbindungen von Aluminium und Kupfer konnten in krystallisiertem Zustande erhalten werden: Cu_4Al_9 und $CuAl_3$. Es gelang jedoch nicht, nach obiger Methode ihre Bildungswärmen zu bestimmen, da bei ihrer Lösung in Brombromkalium starke Wasserstoffentwickelung eintrat. (Journ. chim. phys. *1903.* **1**, 9.) *n*

Radioaktivität gewöhnlicher Stoffe.

Von R. J. Strutt.

Ein Metalldraht, der an einem Ende ein Goldblatt trug, wurde in der Achse eines zylindrischen Gefäßes, das auf einer Glasplatte stand, isoliert aufgehängt. Wurde dieser Draht mit Hilfe einer Influenzelektrisiermaschine geladen, so divergierte das Goldblatt. Solange das Gefäß mittels Luftpumpe evakuiert war, blieb die Ladung des Drahtes unverändert. Wurde jedoch trockene Luft in das Gefäß gelassen, so floß die elektrische Ladung ab, die Divergenz des Goldblattes sank allmählich. Wurde nun die Gefäßwand mit verschiedenen Stoffen bedeckt, so änderte sich dadurch, wie man an dem verschieden raschen Sinken des Goldblattes erkannte, auch die Leitfähigkeit der Luft in deutlich meßbarer Weise. So sank der Abstand des Goldblattes bei Zinnfoliebekleidung der Wand um 3,3, bei Zink um 1,2, bei Blei um 2,2 Skalenteile in der Stunde. Ähnliche Resultate gab das Bedecken der Gefäßwand mit Silber, Kupfer, Aluminium usw. Verf. schließt aus diesen Versuchen, daß der größte Teil, wenn nicht die ganze Ionisierung der Luft von Becquerelstrahlen der Gefäßwand herrührt. Dabei war der Elektrizitätsverlust zwar der gleiche, wenn das Material der Gefäßwand das gleiche und von demselben Stücke entnommen war, verschiedene Proben gleichen Materials gaben aber verschiedene Zerstreuungswerte. Die Radioaktivität der gewöhnlichen Körper ist im Vergleiche zu der als radioaktiv bekannter Stoffe eine äußerst geringe. So ist die Strahlung von Uranpecherz etwa 3000 mal so groß wie die vom Verf. beobachtete, während die Strahlung des reinen Radiums die des Uranpecherzes wieder um mindestens das 100000fache übertrifft. (Phil. Mag. *1903.* 6. Ser. **5**, 680.) *n*

Darstellung und Eigenschaften eines stark radioaktiven Gases aus metallischem Quecksilber.

Von R. J. Strutt.

Beim Durchleiten von Luft durch eine Glasröhre, die bis unter Rotglut erhitzte Kupferspäne enthält, wächst die Elektrizitätszerstreuung auf das Drei- bis Vierfache ihres normalen Betrages. Ließ Verf. nun Luft durch Quecksilber perlen, das auf 300° erwärmt war, so war die Wirkung eine sehr starke und stieg bei erneutem Durchleiten der Luft durch das Quecksilber immer weiter an, bis die Elektrizitätsleitung nach mehreren Tagen das 125fache der der normalen Luft erreichte. Die gleiche Wirkung zeigte auch kaltes Quecksilber. Nach lange fortgesetztem Durchleiten hatte das Metall seine Fähigkeit, Luft zu aktivieren, erschöpft, konnte sie jedoch durch ruhiges Stehen wieder erlangen. Wird das so radioaktivierte Gas in einem Gefäße luftdicht abgeschlossen, so nimmt seine Zerstreuung zunächst noch zu und erreicht in 0,15 Tagen ein Maximum, das etwa $^1/_6$ größer als der Anfangswert ist. Dann nimmt sie wieder ab und ist in 3,18 Tagen auf die Hälfte gesunken. Das Gas verhält sich also ähnlich wie die Radiumemanation. (Phil. Mag. *1903.* 6. Ser. **6**, 113.) *n*

Experimentelle Studien über die Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte einiger starker Oxydationsmittel.

Von J. Scobai.

Der Einfluß der Säuren auf die Oxydations- und Reduktionszellen ist öfters untersucht worden. Man fand, daß die Änderung von deren Potential, die man beobachtete, von der Wasserstoffionen-Konzentration abhängig war, doch gelang es nicht, in verdünnter Lösung die Abhängigkeit des Potentials der Oxydationsmittel von dieser Konzentration zu messen, die Elektroden stellten sich zu langsam ein, und die Werte zeigten starke Schwankungen. Mit konzentrierten Lösungen erhielt Verf. bessere Ergebnisse. Er untersuchte die Einwirkung von Schwefelsäure in 4 Konzentrationen ($^1/_1$-n, $^{12}/_1$-n, $^{22}/_1$-n und konzentriert) auf Manganperoxyd, Kaliumpermanganat, Chromtrioxyd und Natriumpersulfat und fand, daß in den von ihm studierten Fällen, in welchen keine praktisch umkehrbaren Reaktionen vor sich gingen, vom theoretischen Standpunkte aus der Annahme, daß konstante Potentialwerte erreichbar sind, nichts im Wege steht. Die elektromotorische Kraft erwies sich als von der Zeit unabhängig, und es wurden bei der Neueinführung einer Elektrode an Stelle einer anderen die alten Potentialwerte bei Manganperoxyd nach sehr kurzer Zeit, bei Chromtrioxyd und Kaliumpermanganat nach ebenso langer Zeit, wie bei der ersten Einstellung dazu erforderlich gewesen war, erhalten. Im allgemeinen zeigte sich die elektromotorische Kraft unabhängig vom Elektrodenmaterial, doch ergaben eine platinierte eingebrannte Platinelektrode und eine Iridiumelektrode in konzentrierten Säurelösungen einen etwas kleineren Potentialwert. Der Einfluß des Schüttelns auf die Potentialwerte wurde nur bei Anwendung von Chromsäure untersucht. Sie sanken etwas, erreichten aber sehr rasch wieder den alten Wert. Die gemessenen Potentialwerte sind also wirklich konstant, reproduzierbar und nicht zufällig und haben demnach für die benutzten Oxydationsmittel die Bedeutung charakteristischer Größen. (Ztschr. Elektrochem. *1903.* **9**, 879.) *d*

Destillationen in luftleeren Quarzgefäßen. Von Alois Schuller. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 69.)

Vergleichende Studien im periodischen Systeme. — Die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente. Von G. Rudorf. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 177.)

Einige Beobachtungen im Systeme: Zinkchlorür, Salmiak und Wasser. Von P. A. Meerburg. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 199.)

Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie. Von J. Traube. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 225.)

Die Farben der allotropen Modifikationen des Silbers. Von J. C. Blake. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 243.)

Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. Von Tammann. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 303.)

Eine Untersuchung von Magnesium- und Manganohydroxyd und von Baryumsulfat in Hinsicht auf die Adhäsions- und Lösungserscheinungen. Von H. E. Patten. (Chem. News *1903.* 88, 194.)

Der Einfluß kleiner Mengen von Wasser bei der Herbeiführung chemischer Reaktionen zwischen Salzen. Von E. Ph. Perman. (Chem. Nems *1903.* 88, 197.)

Die Farben von Jodiden. Von W. Ackroyd. (Chem. News *1903.* 88, 217.)

2. Anorganische Chemie.

Über das Verhalten der Tellurverbindungen bei dem Erhitzen mit Chlorammonium.

Von A. Gutbier und F. Flury.

Erhitzt man ein Gemenge von irgend einer Tellurverbindung mit Chlorammonium in einem einseitig zugeschmolzenen trockenen Glasröhrchen, so färbt sich die Mischung zuerst gelb und dann orange, während sich gleichzeitig neben der erhitzten Stelle ein weißes Sublimat bildet; nach kurzer Zeit beginnt die Mischung, teilweise eine schwarze Farbe anzunehmen, und dann tritt neben dem weißen Sublimat ein gelbes auf, welches sich durch vorsichtiges Erhitzen in ein solches von schwarzer Farbe überführen läßt. Alle diese genannten Sublimate lassen sich leicht, ohne zu schmelzen, weitertreiben, vorausgesetzt, daß nicht gleichzeitig aus der angewandten Tellurverbindung durch das Erhitzen Wasserdämpfe entwickelt werden. Um diese eigentümlichen Verhältnisse aufzuklären, haben die Verf. eine große Anzahl von Versuchen angestellt und die Versuchsbedingungen vielfachen Modifikationen unterworfen. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß die Zerlegung der Tellurverbindungen durch Chlorammonium in der Glühhitze bedeutend komplizierter ist als diejenige der Verbindungen der Platinreihe. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 152.) *δ*

Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel.

Von William Foster jr.

Bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel in wässeriger Suspension entsteht eine Reihe von Verbindungen, deren Mengenverhältnis von den herrschenden Versuchsbedingungen, Temperatur, Schütteln, Zeitdauer, möglicherweise auch von der Wassermenge abhängt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich eine kleine Menge Monosulfoxyarsensäure und eine große Menge einer schwefelreichen Verbindung, wahrscheinlich Trisulfoxyarsensäure. Auch Disulfoxyarsensäure und Sulfarsensäure sind vorhanden. Es ist anzunehmen, daß die vier Säuren im Gleichgewichte nebeneinander vorhanden sind, daß jedoch die Trisulfoxyarsensäure unbeständig ist und Neigung zeigt, in die anderen Säuren dieser Reihe überzugehen. Weinland und Lehmann[1]) neigen dieser Ansicht zu, und alle Versuche des Verf. stützen diesen Schluß. Die Menge der Monosulfoxyarsensäure nimmt mit der Temperatur zu; und es scheint also, daß bei 70° mehr Disulfoxyarsensäure vorhanden ist als bei 100°. Wenn auch die Resultate der zahlreichen angeführten Versuche nicht völlig übereinstimmend sind, so zeigen sie doch ohne Zweifel, daß eine Verbindung gebildet wird, deren Schwefelgehalt zwischen dem der Disulfoxyarsensäure und der Sulfarsensäure liegt. Viele Beobachtungen weisen darauf hin, daß diese Substanz nicht ein mechanisches Gemenge, sondern die Trisulfoxyarsensäure ist, also diejenige Säure, die bisher allein zur Vervollständigung der Reihe fehlte, und die nach dem Gesetze der aufeinander folgenden Reaktionen[2]) wenigstens in der Theorie existiert. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 59.) *δ*

Über die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat.

Von Max Schlötter.

I. Reduktion mit Hydrazinsulfat. Versetzt man eine Bromatlösung mit Hydrazinsulfatlösung, so kann man unbegrenzte Mengen konzentrierter Salzsäure hinzufügen, ohne daß die zu erwartende Chlor- oder Bromentwickelung eintritt. Man beobachtet vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen das Auftreten eines farb- und geruchlosen Gases, das sich unschwer als Stickstoff identifizieren läßt. Der Vorgang, der hierbei stattfindet, läßt sich durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:

$$2\,NaBrO_3 + 3\,NH_2.NH_2 = 2\,NaBr + 6\,H_2 + 6\,N.$$

Tritt jedoch trotz Anwesenheit von Hydrazin Brom- oder Chlorentwickelung ein, so ist dies ein Beweis, daß nicht genügend Hydrazin zur Reduktion des Bromates vorhanden war. Dieser Reduktionsvorgang tritt nicht ein, oder nur sehr langsam, mit Hydrazinhydrat in neutraler oder alkalischer Lösung. II. Reduktion mit Hydroxylaminsulfat. Versetzt man eine Bromatlösung mit Hydroxylaminsulfat, so ist dasselbe Verhalten Salzsäure gegenüber zu beobachten wie beim Zusatze von Hydrazinsulfat. Es tritt mit Salzsäure weder Chlor-, noch Bromentwickelung auf. Auch hier wird das Bromat reduziert nach der Gleichung: $2\,NaBrO_3 + 6\,NH_2OH = 2\,NaBr + 9\,H_2O + 6\,N + 3\,O$. Als Ergebnis seiner Untersuchung führt Verf. folgendes an: 1. Die Reduktion der Alkalibromate mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat verläuft quantitativ. 2. Diese Reduktion ist auch bei Gegenwart von Bromiden anwendbar. Ihre Ausführung erfordert wesentlich weniger Zeit als die Reduktion mit Zinkstaub oder Formaldehyd. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 164.) *δ*

Über radioaktives Thor.

Von K. A. Hofmann und F. Zerban.

Schon früher[3]) haben die Verf. darauf hingewiesen, daß die frisch abgeschiedenen Thorpräparate verschieden stark radioaktiv sind, je nach dem Urangehalte der Mineralien. Die neueren Versuche haben dieses Resultat bestätigt und zur Aufstellung folgender Tabelle geführt:

Mineral	Gehalt an U_3O_8	Gehalt an ThO_2	Aktivität der Thorerde gleich nach der Fällung
Bröggerit	etwa 78 Proz.	etwa 15 Proz.	sehr stark aktiv
Cleveït	70 Proz. im Mittel	7 Proz. im Mittel	„ „ „
Euxenit	5—12 Proz.	sehr wenig	stark aktiv
Samarskit	4—17 „	etwa 4 Proz.	„ „
Fergusonit	1,5—7 „	1—3 „	schwach aktiv
Xenotim	0,5—3,5 Proz.	0,5—3,5 Proz.	„
Thorit	etwa 10 „	etwa 50 „	„ „
Orangit	„ 1 „	„ 72 „	ganz schwach aktiv
Äschynit	0,31 Proz.	„ 16 „	„ „ „
Monazitsand	etwa 0,1 Proz.	1—2,5 „	„ „ „

Die Frage, ob reines Thorium und seine Verbindungen an sich primäre Radioaktivität besitzen, läßt sich verneinend beantworten, da aus völlig uranfreiem Orthit von Fredenstrandsrand, Yttrotitanit und Gadolinit (Sotersdalen in Norwegen) inaktive Thorerde erhalten wurde. Der Gadolinit, aus dem diese inaktive Thorerde stammte, zeigte die interessante Eigenschaft, beim Erhitzen plötzlich durch die ganze Masse zu erglimmen, und zwar bei größeren Mengen so heftig, daß ein Teil des Pulvers verstäubte. Daß diese Pyrolumineszenz des Gadolinites von Sotersdalen nicht mit der Radioaktivität zusammenhängt, folgt daraus, daß weder das Mineral selbst, noch seine Bestandteile, insbesondere die Thorerde, irgend welche Wirkungen auf die photographische Platte oder auf das Elektroskop äußerten. — Die Verf. haben weiter an einem reinen Aktinium eine Äquivalentgewichtsbestimmung ausgeführt, sie schließen auf ein Äquivalentgewicht von 62,87 (H = 1) oder 63,32 (O = 16), während für reines Thorium 57,7 (H = 1) und 58,1 (O = 16) folgen müßte. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3093.) *β*

Die Hydrate der Molybdänsäure. II. Mitteilung[4]).

Von Arthur Rosenheim und Isser Davidsohn.

Faßt man die in beiden Mitteilungen über die verschiedenen Hydrate und Modifikationen der Molybdänsäure gemachten Beobachtungen kurz zusammen, so haben die Untersuchungen zu den folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die sogenannte gelbe Molybdänsäure, das Molybdänsäuredihydrat, scheidet sich aus angesäuerten Lösungen von Alkalimolybdaten bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse fast quantitativ ab. Die Bildung vollzieht sich jedoch nur langsam, was darauf zurückzuführen ist, daß das Dihydrat nicht der einfachen Formel $MoO_3.2\,H_2O$ entspricht, sondern ein Polymeres derselben ist. Die Lösungen des Dihydrates verhalten sich wie Lösungen eines starken Elektrolyten (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante C = 5,20) und enthalten eine Säure der Zusammensetzung $H_{2x}[(MoO_3)_4]_yO_x$, wahrscheinlich $H_2Mo_8O_{25}$. 2. Durch Behandlung des Dihydrates mit Methylalkohol erhält man das Dimethylmolybdat der einfachen Formel $(CH_3)_2MoO_4$. Der Methylalkohol spaltet also das polymere gelbe Dihydrat ebenso wie Alkali. Das Dimethylmolybdat hydrolysiert in wässeriger Lösung in Molybdänsäurehydrat und Methylalkohol. Die wässerige Lösung dieses Molybdänsäurehydrates ist wesentlich schwächer dissoziiert als die des Dihydrates (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante C = 0,53). 3. Durch Erwärmen der Lösung des Dihydrates auf 40—50° erhält man ein weißes, gut krystallisierendes *α*-Molybdänsäuremonohydrat, das in seiner Löslichkeit und den Eigenschaften seiner Lösungen von dem Dihydrat durchaus verschieden ist. Die Leitfähigkeit seiner Lösungen ist gleich der des gelösten Dimethylmolybdates, woraus gefolgert wurde, daß auch dieses *α*-Monohydrat eine geringere Molekulargröße hat als das Dihydrat und wahrscheinlich der Formel H_2MoO_4 entspricht. 4. Bei 60—70° erhält man aus der Lösung des Dihydrates ein zweites *β*-Molybdänsäuremonohydrat, das, identisch mit dem durch Erwärmen des in Wasser suspendierten Dihydrates auf 70° erhaltenen Hydrate, sich in seiner Krystallform und der Bindungsfestigkeit des Wassers von dem *α*-Monohydrate unterscheidet. Da klare Lösungen dieses Hydrates nicht zu erhalten waren, läßt sich über seine sonstigen Eigenschaften nichts Bestimmtes sagen. Die Methoden der Umwandlungspunktbestimmungen versagen bei diesen Hydraten, da es sich offenbar nicht nur um verschiedene Hydratation, sondern auch um Polymerisationen, die sehr langsam verlaufen, handelt. 5. Kolloidale

[1]) Ztschr. anorg. Chem. *1901.* **26**, 334.
[2]) Ostwald, Analyt. Chemie, 3. Auflage, S. 96.
[3]) D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 531; Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 57.
[4]) I. Mitteilung: Chem.-Ztg. Repert. *1903.* **27**, 106.

Molybdänsäure wurde erhalten durch Eindunsten einer Lösung des Dihydrates bei 20° oder besser durch Erwärmen einer Lösung von $Na_2MoO_4 + 4HCl$ auf 45°. Das erhaltene Hydrosol ist leicht löslich; aus den Lösungen wird durch Elektrolyte die Molybdänsäure gefällt; ob als Gel oder Hydrosol ist noch nicht sicher gestellt. Die nach Grahams Methode von früheren Autoren dargestellten Lösungen enthalten wahrscheinlich keine kolloidale Säure, da sie mit Elektrolyten behandelt keine Fällung ergeben. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 314.) δ

Über die Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumcarbonat.

Von D. P. Smith.

Schmilzt man Natriumcarbonat und Titansäureanhydrid in äquivalenten Mengen zusammen, so bildet sich eine homogene Schmelze, welche an der Luft mit der Zeit Kohlenstoffdioxyd verliert. In dieser homogenen Flüssigkeit stellt sich ein Gleichgewicht her, das vor allem vom Druck des Kohlenstoffdioxydes über der Schmelze abhängt. In der Schmelze besteht das Gleichgewicht $Na_2CO_3 + TiO_2 \rightleftarrows Na_2TiO_3 + CO_2$. Während der Abkühlung tritt bei der Krystallisation keine Entwickelung von Kohlensäure auf. Es muß also die Menge des freien Kohlendioxyds in der Schmelze sehr klein sein. Ändert man den Druck desselben über der Schmelze, so ändert sich auch seine Konzentration in der Schmelze. Man kann also beim Schmelzen von Natriumcarbonat mit der äquivalenten Menge TiO_2 im offenen Tiegel an freier Luft, in welcher der Partialdruck des Kohlendioxyds praktisch gleich null ist, alles Kohlendioxyd verdrängen und schließlich Na_2TiO_3 erhalten. Beträgt aber der Druck des Kohlendioxyds über der Schmelze 1 at, so stellt sich bei hoher Temperatur, 900—1100°, ein Gleichgewicht ein, das durch folgende Gleichung, in der die Formeln die den Molekulargewichten äquivalenten Massen bezeichnen, bestimmt ist:

$$0{,}29\,Na_2CO_3 + 0{,}29\,TiO_2 \rightleftarrows 0{,}71\,Na_2TiO_3 + xCO_2.$$

Eine Anzahl von Versuchen beweist die Existenz dieses unerwarteten Gleichgewichtes. Im Anschluß an die Versuche über die Wirkung des Titansäureanhydrids auf geschmolzenes Natriumcarbonat wurden noch Versuche über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid, Zirkonsäureanhydrid und Thordioxyd auf Natriumcarbonat angestellt. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 332.) δ

Über Wismutoxyd.

Von W. Guertler.

Schmilzt man Wismutoxyd, erhalten durch Glühen des basischen Nitrates, so erglüht beim Abkühlen die Masse, nachdem sie schon krystallisiert und die Glut bei Tageslicht nicht mehr sichtbar ist. Das vollständig krystallisierte Wismutoxyd erscheint hierbei bei Tagesbeleuchtung vorübergehend dunkelrot, im Dunkeln hellrot. Die Erscheinung beginnt von den peripheren Teilen der Masse und verbreitet sich mit einer Geschwindigkeit, die von der Menge des angewandten Wismutoxydes abhängt. Verf. bestimmte mittels des Thermoelementes die Temperaturen des Schmelzpunktes und des Umwandlungspunktes. Es ergaben sich hierbei zwei Modifikationen (I und II) des Wismutoxydes. Beim Schmelzen im Porzellantiegel erhielt Verf. wesentlich andere Resultate. Die Schmelze krystallisierte hier in langen hellgelben, nadelförmigen Krystallen (Modifikation III). Die Farbe von II ist in Stücken braun, im Bruch graubraun, als Pulver gelbbraun. Ungeschmolzenes Wismutoxyd ist schwefelgelb, wird beim Erhitzen braun und beim Abkühlen wieder schwefelgelb. Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen in Säuren ist verschieden. Spez. Gewicht für II ist 8,20 ± 0,10, für III 8,55 ± 0,05. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 222.) δ

Monomethylzinnverbindungen. II.

Von P. Pfeiffer und R. Lehnardt.

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit[5]) haben die Verf. die Methylstannonsäure, das Monomethylzinnbromid und das Monomethylzinnjodid beschrieben. Inzwischen haben sie die Reihe der Methylzinnhalogenide durch Darstellung des entsprechenden Chlorids vervollständigt. Dieses wurde erhalten durch Überleiten trockener Salzsäure über Methylstannonsäure bei etwa 50° und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus Ligroin in Form durchsichtiger, farbloser Prismen vom Schmp. 43°, deren Zusammensetzung der Formel $CH_3.SnCl_3$ entspricht. Im Gegensatze zu den luftbeständigen Halogeniden $CH_3.SnBr_3$ und $CH_3.SnJ_3$ raucht das Chlorid stark an der Luft und erweist sich so als naher Verwandter, als Monomethylsubstitutionsprodukt, des Zinntetrachlorids, $SnCl_4$. — Von sonstigen Salzen des Monomethylzinns konnte noch ein basisches Sulfat isoliert werden von der Zusammensetzung $CH_3.Sn\begin{smallmatrix}OH\\SO_4\end{smallmatrix} + xH_2O$; ferner gelang es den Verf., reines Monomethylzinnsulfid durch Fällen von angesäuerter Methylzinnsalzlösung mit Schwefelwasserstoff als weißes, anscheinend amorphes Pulver zu gewinnen; es besitzt die Formel $(CH_3.Sn)_2S_3$ und löst sich ähnlich dem gelben Zinnsulfid SnS_2 in Schwefelammonium und in Säuren. — Schon früher war angegeben worden, daß beim Erwärmen des Einwirkungsproduktes von Jodmethyl auf die alkalisch-alkoholische, wässerige Lösung von $HSnO_2K$ und nachfolgenden Einleiten von Kohlensäure im allgemeinen ein Gemenge von $(CH_3)_2SnO$ und $CH_3.SnOOH$ entsteht. Wie nun gezeigt wird, kann man den Prozeß so leiten, daß das durch Kohlensäure ausgefällte weiße Pulver mit Bromwasserstoffsäure direkt reines $(CH_3)_2SnBr_2$ gibt. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 25 Proz., bezogen auf angewandtes Jodmethyl. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3027.) β

[5]) D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 1054; Chem.-Ztg. Repert. *1903.* **27**, 138.

Die Oxalate des dreiwertigen Thalliums.

Von W. Otto Rabe und H. Steinmetz.

Oxalsäure fällt aus Thallisalzlösungen das Thallium in Gestalt weißer Niederschläge fast quantitativ aus. In dieser Eigenschaft entspricht also das Thallium seiner Stellung im periodischen System. Eine Sondereigenschaft der Thallioxalate ist aber ihre Löslichkeit in Kaliumchlorid- und Kaliumnitritlösungen, die eine qualitative Trennung des Thalliums von den seltenen Erden ermöglicht. Im Gegensatze zu den seltenen Erden zeigt ferner das dreiwertige Thallium eine auffallende Begünstigung saurer Oxalate, die so weit geht, daß normales Thallioxalat nur schwierig zu bekommen ist. Aus mineralsauren Thallisalzlösungen fallen immer saure Thallioxalate aus. Ein in seiner Zusammensetzung dem normalen Thallioxalat $Tl^{III}_2(C_2O_4)_3$ nahekommendes Produkt, das nur noch etwas Thallooxalat beigemengt enthielt, konnte schließlich aus alkoholischer Lösung von Thalliformat gewonnen werden. Das Thalliformat wurde bei dieser Gelegenheit zum erstenmal dargestellt. Von den verschiedenen sauren Thallioxalaten, welche die Verf. erhielten, ist $Tl^{III}(C_2O_4)_2H.3H_2O$ das am leichtesten sich bildende und stabilste. Es entsteht immer bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Thallioxydhydrat und ebenso beim Fällen nicht zu stark mineralsaurer Lösungen von Thallisalzen mit Oxalsäure als weißer pulveriger Niederschlag, der nach einigen Bemühungen auch in krystallinischer Form erhalten wurde. In der Wärme führt die Reaktion zwischen Thallioxyd und Oxalsäure zu einem ebenfalls schwer löslichen weißen Doppelsalze aus Thalli- und Thallooxalat von der Zusammensetzung $Tl^{III}(C_2O_4)_2Tl^{I}.3H_2O$. Ganz entsprechend zusammengesetzte Doppeloxalate resultieren auch, wenn zur Fällung der Thallisalzlösungen statt freier Oxalsäure z. B. Lösungen von Kalium-, Ammonium- oder Pyridinoxalat genommen werden; es bilden sich nämlich dann folgende Salze:

$$Tl^{III}(C_2O_4)_2K.3H_2O;\ Tl^{III}(C_2O_4)_2NH_4.2H_2O;\ Tl^{III}(C_2O_4)_2(C_5H_5NH).$$

Alle diese Verbindungen zeigen also in bemerkenswerter Weise den gleichen Typus in der Zusammensetzung wie das einfach saure Thallioxalat. Eine weitere Übereinstimmung zwischen der „Thallioxalsäure", wie die Verf. das einfach saure Thallioxalat nennen wollen, und ihren Salzen, als welche die erwähnten Doppelsalze aufgefaßt werden können, offenbart sich in der relativ großen Beständigkeit aller dieser Körper gegen Wasser. Sie bleiben an feuchter Luft und bei kurzer Einwirkung von wenig kaltem Wasser rein weiß. Erst Behandlung mit viel oder warmem Wasser führt bei ihnen zur Hydrolyse. Wässerige Alkalien und Ammoniak zersetzen aber auch diese Thallioxalsäure und ihre Salze rasch und vollständig. Salzsäure wirkt reduzierend, wobei die charakteristischen gelben hexagonalen Blättchen von $Tl^{III}Cl_4Tl^{I}$ auftreten. Das Thallium hat aber in diesem einfach sauren Thallioxalat noch nicht die Grenze seiner Anlagerungsfähigkeit für Oxalsäure erreicht. Wird die Fällung der Thallisalze mit Oxalsäure in stark mineralsaurer Lösung vorgenommen, so fällt ein weißer, amorpher Niederschlag aus, der einen noch oxalsäurereicheren Körper darstellt. Seine Formel ist $Tl^{III}_2(C_2O_4)_5H_4.xH_2O$. Er ist viel unbeständiger als das erste saure Thallioxalat und verliert leicht Oxalsäure. Auch Derivate konnten von dieser Verbindung nicht isoliert werden. Auch Doppelsalze von Thallioxalat und Ammonium- bezw. Pyridinoxalat lassen sich gewinnen, nämlich $Tl^{III}(C_2O_4)_3(C_5H_5NH)_3$ und $Tl^{III}(C_2O_4)_3(NH_4)_3$. Diese Doppelsalze sind sehr empfindlich gegen Wasser; sie zerfallen damit sofort in Pyridin- oder Ammoniumoxalat und in die entsprechenden Salze der ersten Thallioxalsäure. Außerdem konnte aus Kaliumnitritlösung ein zwar ziemlich unbeständiges, aber schön krystallisierendes gelbes Doppelsalz der Formel $Tl^{III}(C_2O_4)_2(NO_2)_2K_3.H_2O$ erhalten werden. Endlich ist zu erwähnen, daß die Thallioxalsäure nicht nur weitere saure Reste, sondern auch basische Atomgruppen, wie Amine, anzulagern vermag, wobei sich Verbindungen vom Typus $Tl^{III}(C_2O_4)_2(Am)_2R$ bilden. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 88.) δ

Krystallisierte Polysulfide von Schwermetallen.

Von K. A. Hofmann und F. Höchtlen.

Das schon von verschiedenen Forschern beschriebene Kupferammoniumpolysulfid, für welches die Formel $2CuS_3 + (NH_4)_2S$ angenommen wurde, haben die Verf. nach der Vorschrift von A. Gescher aus ammoniakalischer Kupfervitriollösung und Mehrfach-Schwefelammonium dargestellt; sie erhielten schön rot gefärbte, glänzende Prismen von paralleler Auslöschung und schönem Pleochroismus: Farbe parallel der Kante rot, senkrecht dazu orange. Durch die Analyse wurde festgestellt, daß das Atomverhältnis von Schwefel zu Kupfer nicht, wie bisher angenommen wurde, gleich 7:2, sondern gleich 4:1 (Formel CuS_4NH_4) ist. Die Verf. fassen dieses rote Sulfid auf als das Cuproammoniumsalz des Vierfachschwefelwasserstoffs HS_4H, dessen Natriumsalz nach F. W. Küster der wesentliche Bestandteil der Natriumpolysulfidlösungen ist. — Zur Klasse der Pentasulfide gehört das von den Verf. neu

aufgefundene Platiniammoniumpolysulfid, $PtS_{15}(NH_4)_2.2H_2O$, welches erhalten wurde durch Eintropfen einer bei 30° mit Schwefelblumen gesättigten und dann abgekühlten 25-proz. Lösung von Einfach-Schwefelammonium in eine 10-proz. Platinchloridlösung. Es bildet einheitliche, rote, rhombische Pyramiden mit Pinakoidflächen, domatischen Endflächen und Basis, von gerader Auslöschung. — Weiter haben die Verf. bei der Einwirkung von Goldchlorid auf Ammoniumpolysulfidlösung in der Kälte eine der Formel AuS_3NH_4 entsprechende Verbindung dargestellt, gelbe, flache, rhombische Prismen, sowie ein Thalliumpentasulfid, Tl_2S_5, schwarze, glänzende, undurchsichtige, kurzprismatische Krystalle. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3090.) *β*

Über Wolframbronzen.

Von Ewald Engels.

Verf. hat sich speziell mit der Untersuchung der Natrium- und Kaliumwolframbronzen auf ihre Fähigkeit, mit den Erdmetallen Baryum, Strontium und Calcium Doppelbronzen zu bilden, beschäftigt. Der genaueren Untersuchung der Wolframbronzen stellen sich ziemlich bedeutende Schwierigkeiten entgegen; die zur Trennung von Wolframsäure und Natrium, sowie von Baryum, Strontium und Calcium angewandten Methoden gaben für den vorliegenden Zweck nicht immer befriedigende Resultate. Auf den Vorschlag v. Knorres verfuhr Verf. in folgender Weise und erhielt dabei vollkommen befriedigende Resultate. Das feine Pulver der Bronze wird im bedeckten Platintiegel mit Natriumcarbonat geschmolzen (auf 1 T. Bronze etwa 2 T. Natriumcarbonat). Hierbei entsteht (abgesehen von überschüssigem Natriumcarbonat) Baryumcarbonat (bezw. Strontiumcarbonat usw.) und Alkaliwolframat. Man laugt die Schmelze nun mit heißem Wasser aus. In Lösung gehen Alkaliwolframat und das überschüssige Natriumcarbonat, während Baryumcarbonat ungelöst bleibt. Die Lösung wird heiß filtriert. Das Filtrat trägt man heiß vorsichtig in kochende Salpetersäure ein und dampft zur Trockne. Man nimmt dann mit Salpetersäure 1 : 1 auf, läßt das Ganze etwa 12 Std. stehen und filtriert die Wolframsäure ab. Diese wird mit Salpetersäure 1 : 1 ausgewaschen, geglüht und gewogen, das Filtrat der Wolframsäure wird nochmals eingedampft, mit Ammoniak aufgenommen, wiederum zur Trockne eingedampft, mit Salpetersäure 1 : 1 aufgenommen, die noch etwa ausgefallene Wolframsäure zu der ersten gebracht und mit ihr geglüht und gewogen. Das auf dem Filter gebliebene Baryumcarbonat wird in Salzsäure gelöst und das Baryum als Baryumsulfat bestimmt. Hierbei kommt es zuweilen vor, daß neben Baryumcarbonat noch eine sehr kleine Menge von Baryumwolframat auf dem Filter zurückgeblieben ist. Beim Lösen in Salzsäure und Zusatz von Schwefelsäure fällt dann Wolframsäure neben Baryumsulfat mit aus. Das Baryumsulfat wird daher zweckmäßig mit Ammoniak ausgewaschen und die so gelöste Wolframsäure zu der übrigen gebracht. Für die Strontium- und Calciumdoppelbronzen wird genau in derselben Weise verfahren. Beim Lösen des Strontiumcarbonates nimmt man möglichst wenig Salzsäure, setzt dann etwa das zwei- bis dreifache Volumen absoluten Alkohols hinzu und fällt das Strontium als Strontiumsulfat aus. Setzt man nicht genügend Alkohol zu, oder ist die Lösung zu sauer, so fällt nicht alles Strontium aus. Das Calcium wird in der bekannten Weise als Calciumoxalat gefällt. Für die durch ammoniakalische Silberlösung unzersetzbaren Natrium- und Kaliumdoppelbronzen wurde die von Scheibler[6]) angegebene Methode, die Bronzen durch Schmelzen mit Baryumhydroxyd im Silbertiegel aufzuschließen, angewandt und auf diese Weise in ihnen das Alkali bestimmt. Reine Wolframsäure zeigt während des Glühens eine orangegelbe und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Bronzen wurde das käufliche Salz Na_2WO_4 benutzt; es wurde in kochende Salpetersäure eingetragen und auf diese Weise zu Wolframsäure verarbeitet, welche dann bei der Herstellung der Bronzen mit den Carbonaten der betreffenden Metalle in berechneter Menge zusammen geschmolzen wurde. Die Darstellung der Bronzen erfolgte lediglich auf elektrolytischem Wege. Verf. hat folgende Doppelbronzen des Natriums mit den einzelnen Erdmetallen dargestellt:

1. $2BaW_4O_{12} + 3Na_2W_5O_{15}$
2. $BaW_4O_{12} + 5Na_2W_3O_9$
3. $SrW_4O_{12} + 5Na_2W_5O_{15}$
4. $SrW_4O_{12} + 12Na_2W_3O_9$
5. $CaW_4O_{12} + 5Na_2W_5O_{15}$
6. $CaW_4O_{12} + 10Na_2W_3O_9$.

Das Kalium bildet mit je einem der Erdmetalle nur eine einzige Doppelbronze, deren vollkommen analoge Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

1. $BaW_4O_{12} + 5K_2W_4O_{12}$ 2. $SrW_4O_{12} + 5K_2W_4O_{12}$ 3. $CaW_4O_{12} + 5K_2W_4O_{12}$.

(Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 125.) *δ*

Nochmals die Autoxydation der Cerosalze. Von Emil Bauer. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3038.)

Über die Absorptionsspektren phosphorsäurehaltiger Didymsalzlösungen und über das Didymorthophosphat. Von Anton Waegner. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3055.)

Über komplexe Zirkonverbindungen. Von Alfred Mandl. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 252.)

Analyse einer kaukasischen Erdart. Von J. Schindelmeiser. (D. pharm. Ges. Ber. *1903.* **13**, 336.)

[6]) Journ. prakt. Chem. *1861.* **83**, 323.

3. Organische Chemie.

Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen. (Vorl. Mitteil.)

Von J. Houben.

Verf. beschreibt Synthesen von Kohlenwasserstoffen, die er erhielt durch Einwirkung von Methylsulfat auf Alkylmagnesiumhaloidlösungen. Synthese von Äthylbenzol: In einem Scheidetrichter wurde aus 4,8 g Magnesium und 25 g in etwa 300 ccm absoluten Äthers gelöstem Benzylchlorid eine Benzylmagnesiumchloridlösung bereitet und letztere zu 25 g ätherischen Methylsulfates unter Eiskühlung zugetropft, die Reaktionsflüssigkeit alsdann mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Fraktionierung der getrockneten Ätherlösung ergab nach 5-maliger Destillation 4,5 g reines Äthylbenzol vom Siedep. 134 bis 137°, spez. Gew. bei 0° 0,883. Ausbeute etwa 21 Proz. Als Nebenprodukt bildet sich Dibenzyl, entstehend bei der Reaktion zwischen Benzylchlorid und Magnesium. Äthylbenzol wurde auch synthetisch erhalten durch Umsetzen von Methylmagnesiumjodid mit Benzylchlorid. — Synthese von Toluol: Aus 50 g Brombenzol und 7,7 g Magnesiumband bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung wurde in 50 g ätherisches Methylsulfat getropft und erhitzt. Ausbeute 12 g Toluol (= 41 Proz.). — In analoger Weise wurde *p*-Xylol erhalten, als *p*-Bromtoluol mit Magnesium und Methylsulfat zur Reaktion gebracht wurde. Ausbeute ungefähr 68 Proz. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3083.) *β*

Über die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Alkylmagnesiumhaloide.

Von J. Houben.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylmagnesiumbromid entsteht zunächst Benzoesäureäthylester:

$$C_6H_5.Mg.Br + Cl.CO_2C_2H_5 = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + MgClBr,$$

daneben aber durch Reaktion von diesem mit weiterem Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol:

$$C_6H_5.CO_2C_2H_5 + 2\,C_6H_5.Mg.Br = (C_6H_5)_3C.OMgBr + C_2H_5OMgBr.$$

Analog dem Phenylmagnesiumbromid wirken auch andere Alkylmagnesiumhaloide auf Chlorkohlensäureester ein; so entsteht mit Benzylmagnesiumchlorid Phenylessigester und Tribenzylcarbinol. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3087.) *β*

Untersuchungen italienischer Petrole.

Von L. Baltriano und P. Zeppa.

Diese Untersuchungen betreffen den flüchtigsten, zwischen 87 und 102° siedenden Teil der Petroleumquellen von Valleia bei Piacenza. In diesem Teile wurde die Anwesenheit von Benzol, Zyklohexan, Methylzyklopentan und Dimethylzyklopentan erkannt. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 42.) *ζ*

Stickoxyd und das Grignardsche Reagens.

Von Julius Sand und Fritz Singer.

Vorversuche erstreckten sich inbezug auf die Einwirkung unorganischer, ätherlöslicher Materialien auf Halogenmagnesiumalkyle auf folgende beiden Verbindungen: Uranylchlorid, UrO_2Cl_2, in Äther auf Methylmagnesiumjodid, $JMgCH_3$, in Äther (Methyluransäure), und Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, in Benzol auf Phenylmagnesiumbromid, C_6H_5MgBr, in Benzol (Benzolchromsäure). Die Produkte scheinen durch Wasser zersetzt zu werden. Dagegen ließen sich die Versuche der Verf. über die Einwirkung von Stickoxyd auf Methylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid vollkommen zum Abschluß bringen. Das Stickoxyd hat in Gasform ja sicher die Molekelgröße NO, bei allen Additionsreaktionen aber verhält es sich wie eine Substanz N_2O_2, mit den Magnesiumverbindungen reagiert es vollkommen wie eine Verbindung von der Konstitution O = N—N = O. Die Einwirkung von Stickoxyd auf ätherische Lösung von Brombenzolmagnesium gab nämlich als Endprodukt Phenylnitrosohydroxylamin:

$$NO \longrightarrow O = N-N = O \longrightarrow O = N-N{<}^{OMgBr}_{C_6H_5} \longrightarrow O = N-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N}-OH.$$

Es entstand in sehr guter Ausbeute, zeigte die Liebermannsche Reaktion und auch sonst alle Eigenschaften der von Bamberger entdeckten und beschriebenen Säure. Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Methylmagnesiumjodid haben die Verf. die freie Säure nicht isolieren können, dagegen bekamen sie in schöner Ausbeute das prachtvoll krystallisierende Cuprisalz des noch unbekannten Nitrosomethylhydroxylamins. Es besitzt die Formel

$$\begin{matrix} O = N-N{<}^{CH_3}_{O} \\ O = N-N{<}^{O}_{CH_3} \end{matrix} > Cu + {}^1/_2\,H_2O.$$

Aus dem Cuprisalze gewannen die Verf. durch Ausäthern der schwefelsauren Lösung eine ätherische Lösung des Nitrosomethylhydroxylamins, die die Liebermannsche Reaktion zeigt. (Lieb. Ann. Chem. *1903.* **329**, 190.) *δ*

Über die Kondensation von Oximen mit Hydrazinen und die Eigenschaften der Hydrazone.

Von Charles Reutt und Bronislas Pawlewski.

F. Just hat seinerzeit[7]), als er einige Ketoxime auf Hydrazine einwirken ließ, Ketohydrazone erhalten. Die Verf. haben nun versucht, Körper von der Formel $R.CH:N.NH.NH.R'$ zu erhalten, indem sie Aldoxime mit Hydrazinen kondensierten. Nun erhält man aber durch die Kondensation dieser Körper keine Produkte von obenstehender Formel, dagegen Aldehydrazone, ähnlich den von Just erhaltenen Ketohydrazonen. Die Reaktion der Hydrazine auf die Oxime ist sehr verschieden je nach dem vorliegenden Fall; bisweilen ist die Ausbeute an Hydrazonen sehr gut, ein anderes Mal sehr schlecht, wieder ein anderes Mal geht die Reaktion kaum von statten. So ließ sich mit Acetaldoxim kein krystallinischer Körper isolieren, in gleicher Weise wirkt Camphoroxim gar nicht auf Phenylhydrazin ein. Durch die Einwirkung von Benzaldoxim auf Hydrazine haben die Verf. folgende Hydrazone erhalten: 1. Benzalphenylhydrazon, $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$; 2. das Benzal-*o*-tolylhydrazon, $C_{14}H_{14}N_2$ und 3. das Benzal-*p*-tolylhydrazon. (Anz. Akad. Wissensch. Krakau *1903*, 502.) *γ*

Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Walther Löb.

Durch seine Arbeiten über die pyrogene Zersetzung des Chloroforms, sowie durch Versuche über das pyrogene Verhalten des Benzylchlorides, Benzalchlorides und Benzotrichlorides ist Verf. zu der Auffassung geführt worden, daß bei organischen Verbindungen Dissoziationserscheinungen auftreten, welche zu Dissoziationsprodukten mit geringerer als der in dem Ausgangsprodukte sich betätigenden Wertigkeit führen. Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, über das Verhalten des Tolantetrachlorides legten es dem Verf. nahe, an die Möglichkeit eines Tolantrichlorides, $\frac{C_6H_5.CCl_2}{C_6H_5.CCl}$, mit einem dreiwertigen Kohlenstoffatom zu denken. Verf. führt nun verschiedene Tatsachen an, die mit großer Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, daß in dem bekannten, von Blank beschriebenen „Ditolanhexachlorid" eine beständige, gut charakterisierte Verbindung des dreiwertigen Kohlenstoffs, das Tolantrichlorid, vorliegt. Die geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff erklärt sich leicht aus der Belastung der Molekel mit Chloratomen. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3063.) *β*

Über Oxydationsprodukte des Codeïns.

Von Fritz Ach und Ludwig Knorr.

Aus dem Codeïn ließen sich unter verschiedenen Bedingungen hauptsächlich zwei Oxydationsprodukte darstellen: 1. Das Oxycodeïn entsteht als Hauptprodukt der Oxydation, wenn man Codeïn bei einer 5—10° nicht übersteigenden Temperatur durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Es besitzt die Formel $C_{18}H_{21}NO_4$, bildet sich also aus Codeïn nach der Gleichung: $C_{18}H_{21}NO_3 + O = C_{18}H_{21}NO_4$. Das Oxycodeïn unterscheidet sich vom Codeïn durch den höheren Schmelzpunkt (207—208°) und durch eine sehr charakteristische Reaktion (Rotfärbung) beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Base in ein Diacetylderivat übergeführt, wodurch die Anwesenheit von zwei Alkoholgruppen im Oxycodeïn erwiesen ist. 2. Das Codeïnon bildet sich bei der Oxydation des Codeïns mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oder mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, wenn man die Oxydation ohne Kühlung sich abspielen läßt. Die Verbindung schmilzt bei 185—186° und hat die empirische Formel $C_{18}H_{19}NO_3$, entsteht also aus dem Codeïn nach der Gleichung: $C_{18}H_{21}NO_3 + O = C_{18}H_{19}NO_3 + H_2O$. Das Codeïnon steht zum Codeïn im Verhältnis von Keton zu Alkohol. Es liefert mit Hydroxylamin ein Oxim und läßt sich durch Reduktion in Codeïn zurückverwandeln. — Aus dem Nitrocodeïn haben die Verf. durch weitere Behandlung mit Salpetersäure eine gut krystallisierende Nitrosäure erhalten, der wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_9$ zukommt. (D.chem.Ges.Ber.*1903.***36**,3067.) *β*

Über Hämocyanin, nebst einigen Notizen über Hämerythrin.

Von R. Kobert.

Nach einigen Mitteilungen über das Geschichtliche des Hämocyanins und sein Vorkommen beschreibt Verf. die Eigenschaften desselben und einige eigene Versuche, welche er mit Hämocyanin angestellt hat. Aus diesen ergibt sich u. a., daß sich das Hämocyanin aus selbst sehr verdünnten Lösungen nicht nur durch Zinksulfat, sondern auch durch Kupfersulfat fällen und aus dem Niederschlage ziemlich unverändert wiedergewinnen läßt. Es zeigte sich ferner, daß der Hämatoporphyrinkomplex im Hämocyanin nicht enthalten ist; von irgend welcher nahen chemischen Verwandtschaft des Hämocyanins mit dem Hämoglobin kann also gar nicht die Rede sein. Dies ist deshalb sehr auffällig, weil es ganz nahe verwandte Tiere gibt, von denen das eine Hämoglobin, das andere aber Hämocyanin enthält. Da das Blut der Cephalopoden nach Henze fast nur aus einer Wasserlösung des Hämocyanins besteht, so ist klar, daß beim Eintrocknen eigentlich fast nur Hämocyaninkrystalle auftreten können. Tatsächlich erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die aber verschiedene Formen haben. Diejenigen, welche tagelang eine deutlich blaue Farbe behielten, hält Verf. für Hämocyaninkrystalle, die sich als optisch einachsig, positiv, wahrscheinlich hexagonal, erwiesen. Was die Wirkung des Hämocyanins auf Warmblüter anbetrifft, so war es bei einmaliger Einspritzung selbst mehrerer ccm bei Kaninchen als ungiftig zu erklären. (Arch. Physiol. *1903.* **98**, 411.) *ω*

[7]) D. chem. Ges. Ber. *1886.* **19**, 1205.

Über das Propylbenzol und einige Homologe desselben. Von Franz Kunckell. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3033.)

Kondensation von Benzil mit Resorcin. (II. und III. Mitteilung.) Von Hans von Liebig. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3046, 3051.)

Pyrogene Reaktionen mittels des elektrischen Stromes. Das Verhalten des Benzylchlorides, Benzalchlorides und Benzotrichlorides. (III. vorläufige Mitteilung.) Von Walther Löb. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3059.)

Zur Kenntnis des Morphins. IV. Mitteilung: Überführung des Codeïns in Thebenin, Morphothebaïn und Methylthebaol. Von Ludwig Knorr. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3074.)

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Nitroamidobenzyl-*p*-nitranilin. Von Otto Stillich. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3115.)

Einwirkung von Brom auf aromatische Thioharnstoffe. Von A. Hugershoff. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3121.)

Über die Identität der Thiocarbizine mit den Thiazolen. Von A. Hugershoff. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3134.)

Über die Konstitution des Phenylurazols. II. Mitteil.: Reaktionen mit Diazomethan. Von S. F. Acree. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3139.)

Neue Derivate der Isocyanate: Hydrochlorate von Carbonylhydrazinen. Von S. F. Acree. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3154.)

Über einige Amidoderivate der Phthalsäuren. Von A. Piutti und G. Abati. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 1.)

Wirkung des Jodes auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlösung. Von G. Ortoleva. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 51.)

Synthese eines Benzo-*m*-xylenols. Von A. Linari. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 60.)

Wirkung des Lichtes und der Alkalien auf Santonin und seine Derivate. Von L. Francesconi und G. Maggi. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 65.)

4. Analytische Chemie.

Quantitative Bestimmung des Selens.

Von G. Pellini und E. Spelta.

Für diese Bestimmung benutzen die Verf. die Reaktion zwischen Selenigsäureanhydrid und Hydrazinsulfat oder -chlorhydrat, die sich nach folgender Gleichung vollzieht: $N_2H_4 + SeO_2 = Se + 2H_2 + N_2$; während aber Jannasch und Meyer das reduzierte Selen wägen, wird von den Verf. der sich entwickelnde Stickstoff gesammelt und gemessen. 1 g Selenigsäureanhydrid entspricht 201,83 ccm Stickstoff. Zu dem Zwecke dient am besten der Apparat von Schultze und Tiemann für die Bestimmung der Nitrate. Der Stickstoff wird durch gekochtes Wasser geleitet. — Die wässerige oder schwach mit Salzsäure angesäuerte Selenigsäurelösung wird in ein Kölbchen eingeführt und ihr Volumen mit Wasser auf 50 ccm gebracht; dann werden einige g Chlornatrium, um etwaigen Verlust an Selenigsäureanhydrid beim Kochen zu verhindern, hinzugefügt, der Kolben wird mit dem die Glasröhre tragenden Korke verschlossen und die Flüssigkeit gekocht, bis die Luft vollkommen verjagt ist. Nun wird in der bekannten Weise eine siedende Salzsäure enthaltende Hydrazinsulfat- oder -chlorhydratlösung eingeführt (etwa 2 g), und der sich entwickelnde Stickstoff wird in geeigneter Weise gesammelt und gemessen. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 89.) *ζ*

Beiträge zum Phosphornachweis.

Von A. Fischer.

Die Untersuchungen des Verf. erstreckten sich zunächst über den Nachweis des Phosphors bei Anwesenheit von Substanzen, welche das Leuchten beeinträchtigen. Wenn die vorhandene Phosphormenge nicht allzu gering war, wird bei Anwendung der Hilger-Nattermannschen Modifikation des Mitscherlichschen Versuches das Leuchten auch dann noch erhalten werden, wenn flüchtige Substanzen zugegen sind, welche unter anderen Versuchsbedingungen dasselbe hindern. Sollte das Leuchten trotzdem nicht beobachtet werden, so ist das Destillat nach Dussard-Blondlot, gleichfalls Modifikation Hilger-Nattermann, zu untersuchen; kann die Grünfärbung des Flammenkegels nicht beobachtet werden, so ist das Gas in Silbernitrat- oder Kupfersulfatlösung zu leiten, der erhaltene Niederschlag abzufiltrieren und nochmals der Untersuchung zu unterwerfen. Das Filtrat ist zu oxydieren und darin die Phosphorsäure zu bestimmen. Waren Substanzen nichtflüchtiger Natur zugegen, welche das Eintreten der Mitscherlichschen Reaktion verhinderten, so muß der Destillationsrückstand oder besser die ursprünglich zu untersuchende Substanz unter denselben Bedingungen wie oben nach Dussard-Blondlot untersucht werden. Betreffs der

terpentinphosphorigen Säure kann sich Verf. den Angaben Sticks nicht anschließen. Daß der Phosphorgehalt der Säure nicht konstant ist, so möchte er annehmen, daß diese ein Gemenge darstellt, aber nicht ein Gemenge von Phosphor mit verharztem Terpentinöl, sondern ein Gemenge mehrerer sich im Phosphorgehalte unterscheidender terpentinphosphoriger Säuren, was übrigens auch Busch schon vermutet hat. Für die Praxis des gerichtlich-chemischen Nachweises des Phosphors ergibt sich aus den Untersuchungen des Verf., daß Gehirn und Rückenmark stets mit untersucht werden. Den Harn bei Vergiftungsfällen von Menschen auf Phosphor zu untersuchen, ist zwecklos; auch Muskelfleisch braucht nicht mit in Untersuchung gezogen zu werden. — Zum Schluß suchte Verf. die Frage zu beantworten, ob sich aus phosphorhaltigen organischen Verbindungen eine Substanz abspalten läßt, welche Phosphorreaktion gibt. Er kann die Ergebnisse von Stick, daß von faulenden Kartoffeln, sowie bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf frische Kartoffeln phosphorhaltige Gase abgespalten werden, nicht bestätigen; ebensowenig konnte er auf faulendem Gehirn eine Abspaltung phosphorhaltiger Gase konstatieren. (Arch. Physiol. *1903*. **97**, 578.) *ω*

Zur Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Von F. P. Treadwell.

Daß Magnesium durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht gefällt wird, wurde bis vor wenigen Jahren durch die Annahme von komplexen Salzen von der Zusammensetzung $[MgCl_3]NH_4$. oder $[MgCl_4](NH_4)_2$. erklärt. Beide Salze sind im festen Zustande isoliert, aber nicht als Komplex-, sondern als Doppelsalze beschrieben worden. Lovén[8]), der sehr ausgedehnte Versuche über die Fällung von Magnesium aus neutraler Lösung durch Ammoniak von der verschiedensten Konzentration angestellt hat, kommt zu dem Schluß, daß die Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak nicht der Bildung komplexer Ionen, sondern lediglich der Zurückdrängung der Dissoziation des an und für sich sehr wenig dissoziierten Ammoniaks durch Ammoniumsalze zuzuschreiben sei. Durch die Versuche des Verf. wird die Lovénsche Ansicht bestätigt, daß die Nichtfällbarkeit des Magnesiums (und ähnlicher Elemente) bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht durch Komplexsalzbildung bedingt wird, sondern lediglich durch Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniumhydroxydes durch das Ammoniumchlorid, entsprechend dem Massenwirkungsgesetze. (Ztschr. anorgan. Chem. *1903*. **37**, 326.) *δ*

Über gasvolumetrische Bestimmung von Bromaten.

Von Max Schlötter.

Wie Verf. nachgewiesen hat[9]), verläuft die Reduktion der Alkalibromate durch Hydrazinsulfat quantitativ nach der Formel:

$$2\,NaBrO_3 + 3\,NH_2 . NH_2 = 2\,NaBr + 3\,H_2O + 6\,N.$$

Es lag deshalb nahe, zu prüfen, ob das Volumen des entwickelten Stickstoffs keinen Rückschluß auf die Menge der vorhandenen Bromate gestattet. Die angestellten Versuche beweisen jedoch, daß die ausgesprochene Annahme nicht zutrifft, denn ganz gleichgiltig, ob 0,7 oder 3,0 g Hydrazinsulfat angewandt werden, ergibt sich immer dasselbe Mehrvolumen zu rund 14 ccm. Strache[10]) gibt nun bei der Acetonbestimmung mit Phenylhydrazin an, daß, bevor die eigentliche Acetonbestimmung ausgeführt wird, der zu verwendende Apparat ausgewertet werden muß, d. h. man bestimmt mit genau bekannten Mengen Phenylhydrazin, wieviel Volumen Stickstoff man in dem betreffenden Apparate aus dieser Menge Phenylhydrazin erhält. Da fast nie die theoretisch berechnete Menge erhalten wird, so hat man diesen gefundenen Wert in die von Strache zur Bestimmung des Acetons angegebene Formel einzusetzen. Verf. versuchte dies auch bei seiner Bestimmung von Bromaten, und aus den hiernach erhaltenen Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß tatsächlich das entwickelte Stickstoffvolumen in dem durch die Formel ausgedrückten Verhältnisse zum angewandten Bromat steht. Das Volumen gestattet demnach, auf die Menge des vorhandenen Bromates zu schließen. Im Anschlusse an diese Untersuchung bringt Verf. noch den Beweis, daß die Reduktion der Alkalibromate mit Hydroxylaminsulfat tatsächlich nach dem vom Verf. (a. a. O.) angegebenen Schema verläuft. Zu einem geringen Teile verläuft die Reduktion auch im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,KBrO_3 + 3\,H_2NOH = 2\,KBr + 3\,H . O . N : O + 3\,H_2O.$$

(Ztschr. anorg. Chem. *1903*. **37**, 172.) *δ*

Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Antimons.

Von Lewis A. Youtz.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Antimon wird in salzsaurer Lösung bei Abwesenheit von Weinsäure durch Salpetersäure und Kaliumchlorat vollständig oxydiert. 2. Antimon wird vollständig reduziert durch Kochen mit Schwefeldioxyd im offenen oder verschlossenen Gefäße; ebenso erfolgt vollständige Reduktion durch Schwefeldioxyd und Bromkalium oder durch Kaliumjodid in kalter salzsaurer Lösung. 3. Die direkte Titration von Antimonpentoxydlösung nach Herroun-Wellers Methode gibt sehr übereinstimmende Resultate, die jedoch — berechnet auf Antimon mit dem Atomgewicht 120,4 — 1 Proz. zu niedrig ausfallen. 4. Um diese Resultate zu erhalten, müssen die folgenden Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich enger Grenzen eingehalten werden: a) 0,20 bis 0,25 g Antimonmetall. b) Lösung und Oxydation in Salzsäure unter Zusatz von 1 ccm Salpetersäure und kleinen Portionen Kaliumchlorat in Abwesenheit von Weinsäure; Einengen der Lösung auf 50 ccm; Zusatz von 15—20 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, Verdünnung des Ganzen auf etwa 700 ccm. c) Zusatz von 3—4 g Kaliumjodid zur kalten Lösung. d) Schnelle Titration des frei gemachten Jodes mit Thiosulfatlösung, die gegen Kupfer, Kaliumbichromat oder Jod eingestellt ist. 5. Der Fehler von 1 Proz. ist nicht auf Massenwirkung zurückzuführen; er ist bisher noch unerklärt. (Ztschr. anorg. Chem. *1903*. **37**, 337.) *δ*

Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Antimon und Zinn mittels Oxalsäure.

Von F. Henz.

Verf. hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Antimons und Zinns, sowie zur Trennung der beiden Metalle eingehend studiert und ist zu folgender Erkenntnis gelangt: Antimon. Die Bestimmung als Trisulfid liefert vortreffliche Zahlen. Die Beanstandung, die die Methode erfahren hat, ist durchaus ungerechtfertigt. Sie übertrifft alle anderen an Genauigkeit, leichter und rascher Ausführbarkeit. Die Bestimmung als Tetroxyd, wie sie Bunsen vorschlug, und wie sie neuerdings von Brunck und Rössing empfohlen wird, ist gut. Die elektrolytische Bestimmung aus Alkalisulfidlösung gibt bei Anwendung von Natriumsulfit oder Kaliumcyanid konstante Resultate. Ohne Reduktionsmittel ist man vom Zufall abhängig, ob überhaupt bei rechtzeitigem Unterbrechen jemals alles Metall abgeschieden erhalten werden kann. Dauert die Elektrolyse über eine gewisse Zeit, oder ist zu Beginn schon Polysulfid zugegen, dann findet eine vollständige Abscheidung nicht statt. — Zinn. Die beste Methode zur Zinnbestimmung ist die elektrolytische Abscheidung aus Oxalsäure nach Classen. Bei Abwesenheit von Chloriden erhält man theoretische Zahlen. Die elektrolytische Abscheidung aus Ammoniumsulfid ist zu verwerfen, da das Metall sich sehr schwammig abscheidet und immer zu hohes Gewicht zeigt. Sie ist vollständig durch die erste zu ersetzen. Trennung. Die Methode nach Clarke-Rössing erlaubt keine vollständige Trennung, auch nicht beim Wiederholen der Operation. Die Trennung wird eine in einer Operation vollständige, wenn man die Sulfosalze in stark alkalischer Lösung bei Gegenwart von Weinsäure völlig oxydiert, nun Oxalsäure hinzufügt und bei Siedehitze das Antimon mit Schwefelwasserstoff ausfällt. (Ztschr. anorgan. Chem. *1903*. **37**, 1.) *δ*

Über eine Reaktion auf Nitrite.

Von W. A. Blunt.

Eine Probe Wasser, welche eine ungewöhnliche Menge Sauerstoff während des gewöhnlichen Permanganatprozesses aufnahm, erwies sich als verdächtig, Eisen zu enthalten, und wurde in gewöhnlicher Weise mit Ferrocyanid geprüft. Anstatt der bekannten Blaufärbung, die von Oxydsalzen des Eisens entwickelt wird, oder anstatt der von der kleinsten Menge Zink hervorgebrachten wolkigen Trübung trat unmittelbar eine harngelbe Färbung auf, die sich als eine Folge der Anwesenheit von Nitriten ergab, die das Ferrocyanid zu Ferricyanid oxydierten. Diese Reaktion scheint eine empfindliche qualitative Prüfung auf Nitrite darzubieten, die den Vorteil hat, daß es in einer Operation möglich ist, eine Wasserprobe auf Nitrite, Zink und Eisen zu prüfen. Unter Umständen dürfte sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrite auf kolorimetrischem Wege mittels der beschriebenen Reaktion ausarbeiten lassen. (The Analyst *1903*. **28**, 313.) *γ*

Kolorimetrische Bestimmung des Wismuts.

Von Paul Planès.

Bekanntlich erhält man, wenn eine saure wässerige Lösung eines Wismutsalzes mit einer wässerigen Kaliumjodidlösung behandelt wird, einen braunen Niederschlag von Wismutjodid. Wenn man umgekehrt eine Wismutlösung zu einer Kaliumjodidlösung hinzusetzt, so erhält man zunächst keinen Niederschlag, sondern eine mehr oder weniger dunkle orangegelbe Färbung, erst wenn man einen Überschuß von Wismutlösung hinzusetzt, sieht man die Bildung eines Wismutjodidniederschlages. Verf. hat nun festgestellt, daß, falls man die Wismutlösung mit ihrem gleichen Volumen 30-grädigen Glycerins versetzt, der Zusatz von Kaliumjodid keinen Niederschlag veranlaßt, sondern nur eine Orangefärbung. Wismutjodid bleibt infolge des Glyceringehaltes in Lösung. Verf. hat ferner beobachtet, daß die orangegelbe Färbung proportional ist 1. der Kaliumjodidmenge, welche der Wismutlösung im Überschuß zugesetzt ist, und 2. der Menge der Wismutlösung, welche der Kaliumjodidlösung im Überschuß zugesetzt ist. Auf dieser Reaktion beruht die vom Verf. ausgearbeitete kolorimetrische Bestimmung des Wismuts. (Journ. Pharm. Chim. *1903*. 6. Sér. **18**, 385.) *γ*

[8]) Ztschr. anorg. Chem. *1896*. **11**, 404.
[9]) Chem.-Ztg. Repert. *1903*. **27**, 295.
[10]) Ztschr. anal. Chem. *1892*. **31**, 5, 73.

Die Bestimmung von Uran und Uranylphosphat mit Hilfe des Zinkreduktors.

Von O. S. Pulman jr.

E. F. Kern hat neuerdings[11]) eine Methode zur Bestimmung von Uran vorgeschlagen, bei der das Uranylsalz zu Uranosalz dadurch reduziert wird, daß eine warme Lösung von Uranylsulfat durch einen langen Jones-Reduktor hindurchläuft. Dieser Reduktor wird so hergestellt, daß man auf den Boden einer 50 ccm-Bürette eine zolldicke Schicht von Glasbrocken legt und über diese eine 18-zöllige Säule von 20-maschigem, amalgamiertem Zink schichtet. Die Sulfatlösung (etwa 100—150 ccm), die $^1/_6$—$^1/_5$ des Gesamtvolumens an freier Schwefelsäure (1,84) enthielt, wurde durch den Reduktor gegossen und in einem großen Erlenmeyerkolben — dem Titrationsgefäße — aufgefangen, der durch einen kleinen Trichter verschlossen war und etwa 1 g trockenes Natriumcarbonat enthielt. Nach Kern macht die stark saure Lösung aus dem Natriumcarbonat Kohlendioxyd frei, welches den Kolben anfüllt und so die Oxydation der Uranosalzlösung verhindert. Nachdem die ganze Flüssigkeit in den Reduktor hineingelaufen ist, spült man mit etwa 250 ccm Wasser nach. Die Lösung wird sodann auf 500 ccm verdünnt und mit einer „0,01-normalen Kaliumpermanganatlösung" titriert, bis schwache Rotfärbung eintritt: Die Lösung enthält 3,16 g Salz in 1 l. Verf. hat nun diese Methode nachgeprüft und Erfahrungen dabei gemacht, die mit den Folgerungen Kerns nicht ganz in Einklang sind. Namentlich zeigt Verf., daß kein Kohlendioxyd erforderlich ist, vielmehr wurden damit sogar zu hohe Resultate erhalten. Schließlich scheint Kerns Angabe falsch zu sein, daß Uranylsulfat beim Passieren des Jones-Reduktors nicht weiter als bis zum Uranosalze reduziert würde. Jede weiter als bis zum Uranosalze gehende Reduktion wird durch Berührung der Lösung mit der Luft, wobei die niedrigeren Oxyde sehr schnell zu Uranosalz oxydiert werden, aufgehoben, während dieses letztere so stabil ist, daß seine Bestimmung vollendet werden kann, bevor es weiterer Oxydation anheimfällt. — Kern gab auch in derselben Weise an, daß ein Niederschlag von Ammoniumuranylphosphat wegen seiner Feinheit nicht durch einen Goochtiegel filtriert werden kann. Bei den Versuchen, eine Methode zur Bestimmung von Phosphorsäure durch Ausfällung derselben mit Uran in Gegenwart von Ammoniumsalzen auszuarbeiten, hat Verf. einige Erfahrungen über die Filtration des Niederschlages gesammelt. Er hat folgendes Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure daraufhin ausgearbeitet: Eine gemessene Menge einer Phosphatlösung von bekanntem Gehalte (4,7 g Phosphorsalz in 1 l) wurde in einem Becherglase mit einem Gemische von 12 g Ammoniumacetat (hergestellt durch Neutralisation von 10 ccm Ammoniumhydroxyd vom spez. Gewichte 0,90 mit 50-proz. Essigsäure) und 2—4 ccm freier Essigsäure versetzt. Nach dem Verdünnen auf 150 ccm wurde die Lösung fast zum Sieden erhitzt und das Ammoniumuranylphosphat durch langsamen Zusatz von überschüssigem Urannitrit unter stetem Umrühren ausgefällt; den Niederschlag läßt Verf. etwa 20 Minuten lang schwach kochen und filtriert ihn nach dem Absetzen durch eine dicke Asbestschicht. Das zur Fällung benutzte Becherglas, sowie den Niederschlag wäscht Verf. sorgfältig mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat und Essigsäure, um die Neigung des Niederschlages zum Durchgehen zu vermindern. Sodann setzt Verf. den Tiegel mit dem Niederschlage in einen Glastrichter, übergießt ihn mit Schwefelsäure 1:6 zur Auflösung des Phosphates und wäscht dann das ganze lösliche Uransalz aus dem Asbest heraus. Die durchlaufende Lösung wird in demselben Glase aufgefangen, in dem die Fällung vorgenommen wurde, sodann mit Schwefelsäure 1:6 auf 100—150 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und weiter genau so behandelt, daß zuerst einige ccm warme Schwefelsäure 1:6 durch den Reduktor gegossen werden, worauf die Uranlösung folgt, hierauf wieder wenig Säure und schließlich 250 ccm Wasser. Den Kolbeninhalt gießt Verf. in eine Porzellanschale, verdünnt ihn mit 200 ccm heißem Wasser und titriert mit $^n/_{10}$-Permanganat auf schwach rot. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 113.) *δ*

Die jodometrische Bestimmung des Goldes in verdünnter Lösung.

Von Ralph N. Maxson.

Früher war gezeigt worden[12]), daß unter geeigneten Bedingungen Kaliumjodid in normaler Weise auf Goldchloridlösungen einwirkt nach der Gleichung: $3KJ + AuCl_3 = 3KCl + AuJ + J_2$. Diese Reaktion schien als Grundlage für eine zuverlässige Methode zur Bestimmung kleiner Goldmengen dienen zu können; die Ausführung erfolgte so, daß das frei gemachte Jod zuerst durch Thiosulfat entfärbt und dann wieder Jodlösung bis zur Färbung des Stärkeindikators hinzugefügt wurde. In den meisten Fällen erfolgte ein Umschlag in rosa, und nur wenn die Stärke keine hydrolytische Spaltung erlitten hatte, trat zuerst Blaufärbung ein. Die Methode liefert recht genaue Resultate. Wie Verf. weiter zeigt, liefert die von Rupp vorgeschlagene Methode zur Goldbestimmung bei sehr kleinen Goldmengen völlig unzuverlässige Resultate. Die Methode beruht auf der Ausfällung des Goldes aus seiner Chloridlösung durch titrierte überschüssige Arsentrioxydlösung nach der Gleichung $3As_2O_3 + 4AuCl_3 + 6H_2O = 3As_2O_5 + 12HCl + 4Au$ und Rücktitrierung des Überschusses an Arsentrioxyd mit Jod. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 81.) *δ*

[11]) Journ. Amer. Chem. Soc. *1901.* **23**, 716.

[12]) Gooch und Morley, Amer. Journ. Science (Sill.) *1899.* **8**, 261.

Über die qualitative Prüfung auf Methylalkohol im Gemisch mit Äthylalkohol.

Von Leonard D. Haigh.

Verf. hat die von A. B. Prescott vor kurzem veröffentlichte Methode[13]) zum Nachweise von Methylalkohol in gewöhnlichem Alkohol etwas abgeändert und verfährt in folgender Weise, nach der er gute Resultate erhält: 1 ccm des zu prüfenden Alkohols wird in einem Reagensrohre auf 10 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt. Falls der Alkohol schon verdünnt ist, füllt man eine entsprechend größere Menge auf 10 ccm auf. Man erhitzt eine etwa 3 cm lange Kupferdrahtspirale auf Rotglut und taucht sie in den verdünnten Alkohol ein, behält sie einen Augenblick darin und taucht sie danach in Wasser. Dies wiederholt man 5 oder 6 mal, um den meisten Alkohol zu oxydieren. Das Reagensrohr stellt man während dieser Operation in ein Becherglas mit kaltem Wasser. Der Inhalt des Reagensrohres wird nunmehr in ein anderes Reagensrohr filtriert und gelinde gekocht, bis der Geruch nach Acetaldehyd verschwindet oder sehr schwach wird. Die Flüssigkeit läßt man nun abkühlen und bringt sie in eine weiße Porzellanschale. Es werden 5 Tropfen alkalische Phloroglucinlösung hinzugegeben. Wenn Methylalkohol im Alkohol zugegen war, tritt sogleich eine hellrote Färbung auf, welche 2 oder 3 Min. bestehen bleibt. Wenn nur Äthylalkohol vorgelegen hatte, kann eine schwache rötliche Färbung eintreten, sie verschwindet aber rasch wieder. (Pharm. Review *1903.* **21**, 404.) *γ*

Eine neue Methode der Fettbestimmung.

Von W. Völtz.

Obgleich viele Fettbestimmungsmethoden vorgeschlagen sind, gibt es eine einfache und befriedigende Methode noch nicht; auf Vorschlag von C. Lehmann wurde daher ein Apparat mit Kugelmühlen konstruiert, durch den die zu extrahierende Substanz aufs feinste zerkleinert und gleichzeitig mit Äther extrahiert wird. Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, daß in dieser Methode ein Weg gefunden zu sein scheint, um den Gehalt an Fett in befriedigend richtiger und nicht zu schwierig auszuführender Weise zu bestimmen. Die Hülfen durch Alkohol, Chloroform, Pepsin-Salzsäure erscheinen insofern bedenklich, als, wie Verf. bewiesen hat, relativ große Mengen nicht fettartiger Substanzen extrahiert, wahrscheinlich von anderen Stoffen abgespalten werden können. Um eine möglichst feine Zerkleinerung der zu untersuchenden Substanz zu erreichen, empfiehlt Verf. eine Zumischung von Seesand, die selbst frisches Fleisch und ähnliche Substanzen leicht zu analysieren gestattet. Man wird in höchstens 48 Std., meist bereits erheblich früher, die Extraktion beendet haben. Bei der Analyse der meisten Futtermittel dürfte die Soxhletsche Atherextraktionsmethode befriedigende Resultate liefern, so daß diese der größeren Einfachheit wegen in diesen Fällen den Vorzug vor dem Extraktionsverfahren in der Kugelmühle verdient. (Arch. Physiol. *1903.* **97**, 606.) *ω*

Verhalten der Kakodylsäure im Marshschen Apparate.

Von D. Vitali.

In einer früheren Arbeit hatte Verf. behauptet, daß Kakodylsäure im Marshschen Apparate nicht zu Arsen reduziert wird und daher keine Arsenringe oder Arsenflecke erzeugt. Neue sorgfältigere Versuche haben nun erwiesen, daß zwar die Reduktion nicht stattfindet, wenn im Apparate, um die Einwirkung der Säure auf Zink anzuregen, Platinchlorid zugefügt wird. Wird aber die Einführung des Platinsalzes vermieden, dann bilden sich auch die bekannten schwarzen Arsenflecke und Arsenringe. Wahrscheinlich muß das Ausbleiben dieser Erscheinungen beim Gebrauche des Platinsalzes nach dem Verf. der Bildung einer unlöslichen Verbindung des Kakodyls mit dem Platinsalz selbst, vielleicht dem Kakoplatylchlorid, zugeschrieben werden, welche von der Säure unter den Versuchsbedingungen nicht reduziert wird. (Boll. chim. farmac. *1903.* **42**, 641.) *ζ*

Zur Analyse des Kautschuks und der Kautschukwaren.

Von Carl Otto Weber.

Verf. empfiehlt zur Bestimmung der Kautschuksubstanz das Additionsprodukt dieser mit Stickstoffdioxyd. Er verfährt zur Analyse von Rohkautschuk danach folgendermaßen: Das erforderliche Stickstoffdioxyd wird durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelt, zu je einer Analyse sind etwa 20 g nötig. Das entwickelte Gas wird zunächst durch einen mit glasiger Phosphorsäure beschickten Trockenzylinder und von diesem direkt in die benzolische Lösung des gewogenen Rohkautschuks geleitet. Das Einleiten wird unterbrochen, sobald die Lösung eine rotbraune Farbe angenommen hat. Das Reaktionsprodukt wird sodann etwa 1 Std. stehen gelassen und bildet nun eine zusammenhängende, intensiv gelbe, aber äußerst zerreibliche Masse, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ ausgedrückt wird.

[13]) Pharm. Arch. *1903.* **4**, 86.

Das Benzol wird durch ein Filter abgegossen, und etwa auf das Filter gelangte Tiele der Substanz werden in die Flasche zurückgebracht, die dann liegend bei etwa 50° getrocknet wird. Nach erfolgter Trocknung wird der Inhalt der Flasche mit Aceton übergossen, worauf fast sofort Lösung eintritt. Bei kurzem Stehen der tief gelben Lösung scheidet sich ein grauer Schlamm ab, der aus den im Kautschuk enthaltenen Mineralbestandteilen und Eiweißkörpern besteht. Die Lösung wird nun durch ein gewogenes Filter filtriert, das Unlösliche auf das Filter gebracht, letzteres mit warmem Aceton gewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf werden das Filtrat und die Waschflüssigkeit in etwa das 8-fache Volumen Wasser gegossen, worauf sich das Stickstoffdioxydderivat des Reinkautschuks als ein feinflockiger, leuchtend gelber Niederschlag ausscheidet. Dieser wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit lauwarmem Wasser gewaschen, bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und dann gewogen. Er enthält 59,65 Proz. Kautschuk, doch entspricht für technische Zwecke die Zahl 60 allen Anforderungen. Man erhält also auf diese Weise durch direkte Wägung das Gewicht des vorhandenen Reinkautschuks. — Im zweiten Teile der vorliegenden Arbeit behandelt Verf. die Analyse des vulkanisierten Kautschuks und beschreibt ausführlich den von ihm eingeschlagenen Weg zur Bestimmung von Faktis, Schwefel, Chlor, Reinkautschuk, worauf hier nicht eingegangen werden kann. (D. chem. Ges. Ber. *1903*. **36**, 3103.) *β*

Über zwei Farbreaktionen des Yohimbins.

Von G. Meillère.

Das Yohimbin gibt mit Rohrzucker und Schwefelsäure eine analoge Färbung wie die Gallensäuren unter denselben Bedingungen. Man löst einen kleinen Krystall des Alkaloids in einigen Tropfen Schwefelsäure, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und setzt danach eine Spur Saccharose, Glykose oder Furfurol hinzu. Man erhitzt in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis sich eine weinrote Färbung entwickelt. Nach dem Erkalten prüft man im Spektroskope, am besten in einem dreieckigen, prismatischen Gefäße. Man stellt die Anwesenheit eines breiten Absorptionsstreifens im blauen Teile des Spektrums fest. Dieser Streifen erstreckt sich von den Teilstrichen 120—135 des für D = 100 eingestellten Saletschen Spektroskopes. — Eine andere Farbreaktion, die auch anderen Alkaloiden eigentümlich ist, wird erhalten, wenn man Yohimbin mit einem Überschusse von Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt. Man erhält nach dem Abdampfen einen pikrinsäuregelben Rückstand, der mit Ammoniak eine gebrannter Terra di Siena gleiche Färbung annimmt. (Journ. Pharm. Chim. *1903*. 6. Sér. **18**, 385.) *γ*

Zur Methodik der Bestimmung des Stickstoff- und Eiweißgehaltes der Fäces.

Von A. Zaitschek.

Die Stickstoffbestimmung in getrockneten Fäces ergibt in der Regel kleinere Werte als in den frischen, woraus man auf einen Stickstoffverlust während des Trocknens folgern kann, der hauptsächlich durch einen Verlust von Stickstoff in Form von Ammoniak bedingt ist. Darüber, wie groß dieser Stickstoffverlust ist, und welche Faktoren hierauf Einfluß ausüben, besitzen wir noch keine systematischen Untersuchungen, weshalb sich Verf. mit dieser Frage befaßte. Er stellte zunächst fest, daß der beim Trocknen der Fäces eintretende Stickstoffverlust beim Menschen und bei fast allen untersuchten Tieren in den meisten Fällen so groß ist, daß er zwecks genauer Feststellung des Stickstoffumsatzes nicht vernachlässigt werden kann. Bei Versuchen, bei denen es auf die größtmögliche Genauigkeit ankommt, darf man sich nicht mit der Analyse des getrockneten, angesäuerten Kotes begnügen, sondern man muß den Stickstoffgehalt in möglichst vielen Proben des frischen Kotes bestimmen. Der Stickstoffverlust ist bei Fleischfressern größer als bei Pflanzenfressern. Das Trocknen der Fäces mit Säurezusatz verhindert nicht immer vollständig den Stickstoffverlust. Zur Bestimmung der Verdaulichkeit der Eiweißkörper ist es angezeigt, nicht nur das „Reineiweiß" der Nahrung, sondern auch des Kotes zu bestimmen. Der Stickstoffverlust beim Trocknen des Kotes hängt von dessen Gehalt an stickstoffhaltigen, nicht eiweißartigen Substanzen ab. Wahrscheinlich hat auch der Wassergehalt der Fäces einen Einfluß darauf. (Arch. Physiol. *1903*. **98**, 595.) *ω*

Über den Nachweis von Eiweiß in Harnen. Von Em. Dufau. (Journ. Pharm. Chim. *1903*. 6. Sér. **18**, 389.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Das Auftreten von Eisen und Mangan im Wasserleitungswasser.

Von E. v. Raumer.

Nach dem Verf. treten Störungen bei Wasserleitungen durch Eisenausscheidungen infolge Vorkommens von Crenothrix nur an solchen Orten auf, welche das Wasser aus gebohrten Grundwasserbrunnen beziehen, während Orte mit Quellwasserleitung frei von dieser Unannehmlichkeit sind. Der Grund hiervon ist folgender: Die chlorophyllfreie Fadenbakterie Crenothrix ist nicht imstande zu assimilieren und muß daher die zum Lebensprozeß erforderlichen organischen Stoffe dem Wasser selbst entnehmen und zwar zum Teil den im Wasser gelösten organischen Substanzen, zum Teil dem an Humussäuren usw. gebundenen Eisen. Das an Kohlensäure gebundene Eisen des Wassers wird demnach überhaupt nicht zersetzt, im Gegenteile führt die Crenothrix infolge der bei ihrem Lebensprozesse frei werdenden Kohlensäure dem Ferrobicarbonat ein weiteres Lösungsmittel zu. Nach diesen Betrachtungen müssen die Grundwässer das Eisen vorwiegend an organische Stoffe gebunden enthalten, während das Eisen in Quellwässern nur als Carbonat vorkommt. Es dürften hiernach die zur Abscheidung des Eisens aus Wasser vorgeschlagenen Verfahren erst dann ihren Zweck vollständig erfüllen, wenn es gelingt, auch das an Humussubstanzen gebundene Eisen zu fällen. Außer Crenothrix, deren Fäden mit dem abgeschiedenen Eisenoxyd dichte Rasen bilden, kann auch ein kohlensäurereiches Wasser allein infolge Zersetzung der Eisenrohrleitungen unangenehme Störungen hervorrufen. Um das Eisen im Wasser zu bestimmen, werden 10—20 l Wasser unter Zusatz von etwas saurem Kaliumsulfat eingedampft. Den Rückstand schmilzt man, nimmt ihn alsdann mit Schwefelsäure auf, erhitzt die Lösung zum Kochen und titriert nach vorhergegangener Reduktion mittels Zinkes in bekannter Weise mit Kaliumpermanganat. Die kolorimetrische Bestimmung des Eisens mit Rhodansalzen kann nach dem Verf. bei Gegenwart reichlicher Mengen von organischen Stoffen ganz unbrauchbare Resultate liefern. Auch der Mangangehalt eines Wassers kann infolge der Ausscheidung des Mangans Störungen verursachen und sogar bei der Bierbrauerei die Gärung beeinflussen. Die vom Verf. beobachteten Manganausscheidungen traten ausschließlich in erbohrten Grundwässern auf, während bei Quellwasser nie solche Trübungen vorkamen. Da sich beim Auflösen dieser Manganausscheidungen Fadenbakterien vorfanden, welche viel Ähnlichkeit mit Crenothrix zeigen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Fadenbakterien auch bei den Ausscheidungen des Mangans aus Wasser beteiligt sind. (Ztschr. anal. Chem. *1903*. **42**, 590.) *st*

Neue Erfolge von Fälschungen.

Von J. Arnold.

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß das Olivenöl, welches zum Einmachen von Sardinen gebraucht wird, häufig mit Arachisöl und mit Naphthaprodukten verfälscht ist. Letzteres hat einen hohen Grad von Reinheit und ist geruch- und geschmacklos. Von Chlopin wurde 1900 mitgeteilt, daß er Fälle festgestellt habe, wo in den Bäckereien Naphthaprodukte als Backöl benutzt wurden. Die Fälschung von Kaffee mit aus Lehm gepreßten Bohnen ist eine bekannte Tatsache. Ferner wurde in Petersburg die grobe Verfälschung von Holzteer mit Naphtha festgestellt, und zwar in einer Gegend, wo Holzteer reichlich und billig zu beschaffen ist. Gegen ein derartiges Umsichgreifen von Fälschungen sollte mit kräftigen Maßregeln vorgegangen werden. (Westnik shirow. weschtsch. *1903*. **4**, 209.) *a*

Beitrag zum Studium der Brotgärung.

Von C. Parenti.

Die noch nicht entschiedene Frage der Brotgärung erhält aus den Versuchen des Verf. neue nützliche Angaben. Sowohl in dem Mehle und im Teige vor der Gärung, wie im Teige nach der Gärung wurden Stärke, Dextrin und die aus ihrer wässerigen Lösung mittels Alkohols fällbaren Stoffe und die reduzierenden Zucker bestimmt. Es wurde gefunden, daß, während die Menge der Stärke unverändert bleibt, diejenige der reduzierenden Zucker verschwindet oder bis auf Spuren abnimmt (im Mittel von 4 Versuchen von 2,31 auf 0,13 Proz.); ein merklicher Zuwachs wurde dagegen in den oben erwähnten, durch Alkohol gefällten Stoffen gefunden, deren Menge sich im Mittel von 2,86 auf 4,15 Proz. erhöht. Es ist übrigens leicht erkennbar, daß, während aus dem unvergorenen Teige durch längeres Auswaschen der Kleber als eine elastische, zusammenziehende Masse isoliert wird, das gleiche Verfahren keinen oder nur einen kleinen vernachlässigbaren Rückstand bei dem vergorenen Teige gibt. Diese Ergebnisse bestätigen die Meinung von Botroux, daß die Brotgärung wesentlich 1. in der von der Hefe erregten alkoholischen Gärung des in dem Mehle enthaltenen Zuckers besteht, 2. in einer Umwandlung des Klebers, der sich spaltend lösliche Proteïnstoffe erzeugt. Die Ursache dieser Umwandlung ist nicht in der Hefe, sondern in einem in dem Mehle selbst enthaltenen Enzym zu suchen. Stärke, wie Dextrin bleiben während der Gärung unverändert. (Boll. chim. farmac. *1903*. **42**, 353.) *ζ*

Weitere Bemerkungen über den Nachweis von Hefeextrakt.

Von A. Searl.

Verf. hat eine Methode ausgearbeitet, nach welcher man eine Zumischung von 1 Proz. Hefeextrakt zu Fleischextrakt nachweisen kann. Man nimmt 50—100 Grains des auf Hefeextrakt zu prüfenden Fleischextraktes und löst sie in 1 oder 2 Drachmen Wasser. Hierzu gibt man genug Alkohol, um alles in Alkohol Unlösliche niederzuschlagen. Nach kräftigem Schütteln trennt man den unlöslichen Rückstand durch Dekantieren oder Filtrieren. Diesen Rückstand löst man in $1^1/_2$ Unzen Wasser, filtriert nötigenfalls und verfährt wie vorher. Wenn Hefeextrakt

zugegen ist, fällt der charakteristische bläulich weiße Niederschlag beim Kochen mit Fehlingscher Lösung aus und kann gesammelt und gewogen werden. (Pharm. Journ. *1903.* 4. Ser. **17**, 704.) *r*

Analysen alkoholfreier Getränke. Von Niederstadt. (Pharm. Ztg. *1903.* **48**, 895.)

Alkoholfreie Getränke. Von G. Schneider. (Apoth.-Ztg. *1903.* **18**, 794.)

6. Agrikulturchemie.

Soja hispida.

Von N. Ssemenow.

Die Soja hispida ist in der Mandschurei eine sehr wichtige und verbreitete Kulturpflanze, etwa $^1/_8$—$^1/_6$ des Ackerlandes werden damit bebaut. Von einer Deßjätine werden 72—126 Pud geerntet. In den südlichen Gouvernements Rußlands wären die klimatischen Verhältnisse für die Kultur nicht ungünstig, erforderlich ist leichter, tiefer Boden und Trockenheit. Das Mittel von 16 Analysen ergab: Wasser 9,49, Proteïnsubstanzen 34,30, Fett 17,67, Nichtstickstoffsubstanz 28,44, Cellulose 4,79, Asche 5,31 Proz. Dank dem hohen Gehalte an Eiweiß und Fett hat die Sojabohne als Öl- und Futterpflanze eine sehr große Bedeutung. In der Mandschurei wird in recht primitiv eingerichteten Fabriken Öl gepreßt. Die Operationen bestehen darin, daß die Bohnen gestampft, dann in Kesseln mit wenig Wasser gekocht werden, damit die Ölzellen reichlich springen, und darauf wird gepreßt. (Westnik shirow. weschtsch. *1903.* **4**, 211.) *a*

Rüben-Erntemethode.

Von Rieger.

Verf. empfiehlt, die geerntete ungeköpfte Rübe in 1—1,2 m im Durchmesser haltende halbkugelförmige Haufen so zusammenzulegen, daß das Kraut nach außen liegt; es welkt dann allmählich ab, wobei Säfte und Zucker in die Rübe zurücktreten, und wenn man nach 2 bis 3 Wochen (je nach dem Wetter) die Rübe köpft, so hat sie, ohne wesentlichen Gewichtsverlust, um 1—1,5 Proz. an Zuckergehalt zugenommen. Das Kraut wird untergeackert; die Mehrkosten sind 50 Pf für 1 Morgen. (Bl. Rübenbau *1903.* **10**, 320.) *λ*

Einfluß lokaler Faktoren auf die Rübe.

Von Wiley.

Verf. strebte danach, durch Versuche, die sich über die verschiedensten Gegenden der Verein. Staaten erstreckten, die Einflüsse der mittleren Temperatur, der Höhenlage, der geographischen Breite, der Dauer und Intensität von Regen und Sonnenschein usw. auf die Zusammensetzung der Rübe zu ermitteln; die Versuche sind zwar noch bei weitem nicht abgeschlossen, gaben aber dennoch viele interessante Resultate (auf deren graphische Wiedergabe verwiesen werden muß) und sollen auch an anderen Kulturpflanzen wiederholt werden. (Ztschr. Zuckerind. *1903.* **53**, 997.) *λ*

Safran in der Krim.

Von S. Mokrshezki.

Die klimatischen Verhältnisse der Krim sind für die Kultur des Crocus sehr günstig, da dieser einen trockenen, heißen Sommer und einen warmen Herbst verlangt, damit sich reichlich Blüten entwickeln. Eine Durchschnittstemperatur von 11° R. im September gibt bereits eine gute nächstjährige Blüte, bei 12° R. aber eine sehr gute. Professor W. Tichomirow-Moskau gibt über den wild wachsenden Crocus der Krim, Crocus sativus L. s. Pallasi M. B., ein sehr günstiges Urteil ab, indem er sagt, daß daraus gewonnener Safran allen höchsten Anforderungen der im Verkauf angetroffenen Ware entspricht. Auf eine Deßjätine Land werden gegen 300 Pud Crocuszwiebeln, im Werte von 60 Kop. für 1 Pud, gepflanzt und 56—60 Pud Blüten geerntet, die wiederum 112 Pfund Rohmaterial geben, welches nach dem Trocknen auf verzinnten Kupferpfannen 18—22 Pfund Safran gibt, etwa $^1/_5$—$^1/_6$ der frischen Blütenstempel. Von den Pflanzungen wird 4 Jahre hindurch geerntet. Der Ertrag im ersten Jahre ist 6 Pfd., im zweiten 20 Pfd., im dritten 54 Pfd. und im vierten 32 Pfd. Im fünften Jahre wird die Pflanzung auf anderen Boden übergeführt, und die Zwiebeln werden herausgenommen, wobei das Dreifache der Auspflanzung erhalten wird. (Farmaz. Journ. *1903.* **42**, 1485.) *a*

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Verfälschung von Terpentinöl.

Von Utz.

Verf. macht darauf aufmerksam, daß zurzeit die besseren Terpentinölsorten öfters durch Surrogate, Mineralöle und russisches Terpentinöl verfälscht werden. Die Prüfung auf klare Löslichkeit in 12 T. 90-proz. Weingeist nach D. A.-B. IV genügt in den meisten Fällen nicht, um eine Verfälschung von Terpentinöl mit Petroleumdestillaten oder russischem Terpentinöl (Kienöl) nachzuweisen. Das vom D. A.-B. IV. vorgeschriebene spez. Gew. 0,855—0,865 ist beachtenswert, da verschiedene Surrogate ein solches von nur 0,759—0,806 zeigten. (Apoth.-Ztg. *1903.* **18**, 775.) *s*

Über das Citarin.

Von R. Berendes.

Unter diesem Namen bringen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ein neues Mittel in den Handel, welches sich darstellt als neutrales Natriumsalz der Anhydromethylenzitronensäure: Letztere entsteht bei der Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Zitronensäure in der Wärme. Das Citarin ist ein weißes, körniges, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver von mildsalzigem Geschmack. Es wird als Mittel gegen Gicht empfohlen. (D. pharm. Ges. Ber. *1903.* **13**, 374.) *s*

$$\begin{array}{l} CH_2-COONa \\ | \\ CO<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O \\ | \\ CH_2-COONa \end{array}$$

Prüfung von Jalapenpulver auf den Harzgehalt.

Von G. Weigel.

Verf. empfiehlt folgende einfache und genaue Resultate liefernde Methode: 5 g mittelfeines Jalapenpulver werden mit ungefähr dem gleichen Volumen gewaschenen Sandes gemischt und in einem Erlenmeyerkölbchen mit 50—60 ccm 96-proz. Alkohol eine Stunde im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Harzlösung wird dann in ein gewogenes Becherglas von 150 ccm Inhalt filtriert, der Filterrückstand mit heißem, 96-proz. Alkohol gewaschen, bis das Filtrat kaum noch gefärbt erscheint, wozu etwa 30 ccm Alkohol erforderlich sind. Dann wird der Alkohol im Wasserbade verdampft, der Harzrückstand mit heißem Wasser übergossen und durch anhaltendes Umrühren mit dem Glasstabe ausgewaschen. Nachdem das Wasser sich abgekühlt und das Harz zu Boden gesetzt hat, gießt man ersteres vorsichtig ab, trocknet und wägt. Das Gewicht multipliziert mit 20 ist der Prozentgehalt der Jalapa an Harz. (Pharm. Zentralh. *1903.* **44**, 791.) *s*

Über die Zusammensetzung der Öle aus den Samen der weißen und gelben Akazie, sowie des weißen und roten Klees.

Von Valentin Jones.

Die weiße Akazie (Robinia pseudacacia) und die gelbe Akazie (Caragena arborescens) werden als Zierpflanzen in ausgedehntem Maße, besonders die erstere im südlichen Rußland kultiviert, doch wird deren Samen (wenn er überhaupt gesammelt wird) nur zum Anbau verwendet und hat sonst keine Verwendung. Dem Verf. schien es, als könnte man aus dem Samen dieser Pflanzen Öle zu den verschiedensten technischen Zwecken gewinnen. — Die Zusammensetzung des Samens vom Klee wurde oft untersucht, doch wurde dabei den ölartigen Bestandteilen wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Aus der großen Zahl der Kleearten hat Verf. zwei gewählt, den weißen Klee (Trifolium repens) und den roten Klee (Trifolium pratense perenne), um die Zusammensetzung der Öle, die in den Kleesamen enthalten sind, zu erforschen. Aus der Untersuchung der vier Samenöle geht folgendes hervor: 1. Das Öl der Samen der weißen Akazie ist ein stark trocknendes Öl und kann in eine Reihe mit dem Leinöl gestellt werden. Beim Stehenlassen oder mittels der Bleisalze kann man aus seinen Fettsäuren 3,7 Proz. fester Fettsäuren von hohem Molekulargewichte, Stearinsäure und Erucasäure, erhalten. Die flüssigen Fettsäuren bestehen aus einem Gemische von Öl-, Linol- und Linolensäure, wobei die Linolsäure vorherrscht. Dieses Öl verändert sich infolge starker Oxydation leicht an der Luft. 2. Das Öl der Samen der gelben Akazie ist ebenfalls ein trocknendes Öl, das in eine Reihe mit dem Hanföl, dem Nuß- und dem Mohnöl zu stellen ist. Beim Stehenlassen oder mittels der Bleisalze kann man 8,74 Proz. fester Fettsäuren (Palmitin-, Stearin- und Erucasäure) erhalten. Die flüssigen Fettsäuren bestehen aus einem Gemische von Linol- und Ölsäure. Dieses Öl verändert sich an der Luft bedeutend weniger als das vorhergehende. 3. Das Öl aus den Samen des roten Klees gehört zu der Reihe von Ölen, welche den Übergang von den nicht trocknenden zu den trocknenden Ölen bilden. Die festen Fettsäuren enthalten Palmitin- und Stearinsäure, die flüssigen Fettsäuren bestehen aus Öl- und Linolsäure, wobei die erstere überwiegt. 4. Das Öl aus den Samen des weißen Klees kommt seiner Zusammensetzung nach dem vorhergehenden nahe, unterscheidet sich jedoch von ihm durch einen höheren Gehalt an Ölsäure. (Mitt. K. K. Technol. Gewerbe-Mus., Wien *1903.* **13**, 223.) *δ*

Zur Chemie des Kautschuks. III.

Von Carl Otto Weber.

Verf. hat die Milch der Kautschukpflanze Castilloa elastica genauer untersucht. Zunächst weist er nach, daß die Angabe, die Kautschukmilch enthalte Tannin, unrichtig ist. Dagegen hält er es für sicher, daß ein Glykosid vorliegt; dieses in krystallisierter Form zu isolieren, gelang nicht, es wurde stets als eine hellgelbe, spröde und amorphe Masse erhalten. Bei der Säurespaltung entstand daraus ein in hexagonalen Prismen krystallisierender Körper, der sich als identisch mit Dambonit (Dimethyl-*i*-inosit) erwies, und eine in feinen Nadeln krystallisierende, in Wasser unlösliche Substanz, die höchst wahrscheinlich ein dem Äsculetin nahe verwandtes Cumaronderivat ist. — Verf. stellte weiter fest, daß die sogen. Koagulation des Kautschuks lediglich in der Koagulation des in der Milch vorhandenen Eiweißes besteht, worauf dann das sich ausscheidende Eiweiß die in der Milch suspendierten Kautschukkügelchen mechanisch mit niederreißt. Bei der

mikroskopischen Untersuchung der Kautschukmilch zeigte sich die interessante Tatsache, daß die in jener schwebenden Kügelchen von äußerst dünner Eiweißhülle umgeben sind, daß diese Hülle aber nicht Kautschuk, sondern eine ölartige, flüssige Substanz einschließt. Durch seine weiteren Untersuchungen hält Verf. es für erwiesen, daß Kautschuk als solcher nicht in der Kautschukmilch präexistiert, sondern aus einer in letzterer emulgierten Substanz von der Konsistenz eines dünnen Öles durch Polymerisation entsteht. (D. chem. Ges. Ber. *1903*. **36**, 3108.) *β*

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.

Von Th. Peckolt.

Myrtaceen. Myrciaria plicata, ein schöner, immergrüner Baum der Staaten Minas, Espirito Santo, Rio de Janeiro, trägt Früchte im Gewichte von etwa 85 g im Mittel. Die fleischige Pulpe hat ein etwas ananasähnliches Aroma und angenehmen, süßen, erfrischenden Geschmack. Die frischen Samen sind länglich rund, wiegen im Mittel etwa 8 g und enthalten: Wasser 65,07, wachsartige Substanz 0,013, fettes Öl 0,04, α-Harzsäure 0,06, β-Harzsäure 0,61, Glykose 0,66, amorphen Bitterstoff 0,026, Gallussäure 0,13, Gerbsäure 1,31, Phlobaphene 8,41, Asche 5 Proz. Ein Fluidextrakt derselben wird bei chronischer Diarrhöe und als Tonikum in der Dosis von 0,1—0,3 g gebraucht. Das fette Öl ist orangegelb, geruchlos, von ranzigem Geschmacke. — Myrciaria disticha, tolypantha und tenella liefern in ihren Beeren ein beliebtes Waldobst. — Jambosa vulgaris, domestica und samarengis liefern pfirsichgroße Früchte, die jedoch kein wertvolleres Obst darstellen. Die Samen von Jambosa vulgaris liefern ein hellolivenfarbenes fettes Öl von schwach aromatischem Geruche und gewürzhaft beißendem Geschmacke. — Psidium guayavi ist in allen tropischen Teilen Amerikas verbreitet. Aus den frischen Blättern wurden 0,09 Proz. ätherisches Öl von grünbräunlicher Farbe, angenehm aromatischem Geruche und brennend pfefferartigem Geschmacke erhalten. Ein Tee der Blattknospen ist ein wirksames Volksmittel bei Diarrhöe. Die Rinde dient als Adstringens, als Umschlag und Waschung stark eiternder Wunden. — Campomanesia reticulata, ein schlanker immergrüner Baum der Staaten Minas, S. Paulo, Rio de Janeiro trägt hellorangegelbe, wohlschmeckende Beeren, welche 0,71 Proz. Eiweiß, 0,59 Proz. freie Säure und 7,71 Proz. Glykose enthalten und als Obst beliebt sind. Die schwach aromatisch riechenden Blätter dienen innerlich als Adstringens und zu Bädern. C. xanthocarpa, guazumaefolia und transalpina liefern gleichfalls sehr wohlschmeckende Früchte. — Caricaceen. Kleine Familie mit 6 Arten. Die reifen Früchte werden genossen, der Milchsaft der unreifen Früchte enthält das bekannte peptonisierende Ferment Papayotin, so besonders Carica papaya und Jacaratia dodecaphylla. (D. pharm. Ges. Ber. *1903*. **13**, 839.) *s*

Über den Sulfatgehalt der Schwefelleber. Von L. Vanino. (Pharm. Zentralh. *1903*. **44**, 776.)

Antimonylapomorphin. Von A. Wangerin. (Pharm. Ztg. *1903*. **48**, 913.)

Schwefelantimonverbindung des Apomorphins. Von A. Wangerin. (Pharm. Ztg. *1903*. **48**, 914.)

Vergleichende Untersuchung der dem Conium maculatum ähnlichen Umbelliferen. Von G. Modrakowski. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1903*. **41**, 1215.)

Beiträge zur Kenntnis einiger medizinisch wichtiger Convolvulaceenharze. Von G. Weigel. (Pharm. Zentralh. *1903*. **44**, 789.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Über die Wirkung fluoreszierender Substanzen auf Fermente und Toxine.

Von H. v. Tappeiner.

Das erste Enzym, das untersucht wurde, war die Diastase in ihrem Verhalten zu Eosin. Es zeigte sich regelmäßig, daß dieser Körper die Verzuckerung der Stärke in bedeutendem Maße hemmt, sobald die Versuchslösung dem gewöhnlichen Tageslichte ausgesetzt war. Im Dunkeln hingegen war es ohne jede Einwirkung; ebenso war Tageslicht für sich allein ohne Einfluß. Wie Eosin wirkte Magdalarot, etwas schwächer Chinolinrot. Unwirksam waren Acridin, Dimethylphosphin, Uranin, Galleïn, Resorcinblau und Asculin. Invertin verhält sich sehr ähnlich der Diastase. Als wirksam erwiesen sich auch hier Eosin, Magdalarot und Chinolinrot, unwirksam waren alle übrigen bei der Diastase aufgeführten fluoreszierenden Substanzen. Die Wirkung des eiweißverdauenden Enzymes Papayotin wird von Eosin, Magdalarot und Chinolinrot im Lichte in analoger Weise gehemmt wie jene der Diastase und des Invertins. Zum Unterschiede von diesen aber waren hier auch von Wirkung Uranin (schwach) und Dimethylphosphin (sehr wenig). Wirkungslos waren Asculin und die nur absorbierenden Farbstoffe Fuchsin und Azobordeaux. — Die Versuche wurden dann auch auf Toxine ausgedehnt. Es zeigte sich, daß Ricin, in Lösung mit etwas Eosin 14 Std. zerstreutem Tageslichte ausgesetzt, sein charakteristisches Agglutinierungsvermögen für rote Blutkörperchen vollkommen verloren hatte. Auch die allgemeine Giftigkeit des Ricins wurde durch Eosin im Lichte aufgehoben bezw. bedeutend vermindert. Wie das Eosin verhielt sich Uranin, etwas schwächer wirkten Magdalarot, Chinolinrot und Harmalin, am schwächsten Dimethylphosphin. Auf das Ricin wirken also im Gegensatze zu den saccharifizierenden Enzymen eine größere Anzahl von fluoreszierenden Stoffen. (D. chem. Ges. Ber. *1903*. **36**, 3035.) *β*

Beiträge zur Kenntnis der Hefe. I.

Von J. J. van Hest.

Um die Resorption von Stickstoffverbindungen durch obergärige Hefezellen und die Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Würze unmittelbar nach dem Anstellen derselben mit Hefe quantitativ zu bestimmen, führte Verf. eine Reihe von Versuchen aus, welche folgende Resultate ergaben: 1. Gute Aussaathefe resorbiert unmittelbar nach der Vermischung mit Würze keine Stickstoffverbindungen und erhöht den Stickstoffgehalt der Würze nicht. 2. Minder gute Hefe oder vielleicht unzweckmäßig gewaschene Hefe resorbiert unmittelbar nach der Vermischung mit Würze Stickstoffverbindungen. 3. Schlechte oder abgeschwächte und dadurch viele tote Zellen enthaltende Hefe erhöht den Stickstoffgehalt der Würze, und künstlich abgetötete Hefe erhöht den Stickstoffgehalt der Würze sehr viel. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Enzymwirkung oder Umsetzung des Zuckers ohne Vervielfältigung der Hefezellen. Sie zeigt, daß die Wirkung der Zymase bis zu einem gewissen Punkte ohne Vervielfältigung der Hefezellen stattfindet, daß sie von der Temperatur abhängig ist, und daß 1 l Normalanstellhefe eine hinreichende Menge Zymase in Vorrat hat, um 0,87 kg Zucker umzusetzen. Versuche über Anhäufung von Zymase in Hefekolonien lassen ersehen, daß die Hefezellen, welche auf Nährböden, die gar keinen Zucker enthalten, kultiviert werden, Zymase bilden, und daß diese Zymase angehäuft werden kann. Die Quantität der gebildeten Zymase ist also nicht abhängig von dem Zymaseverbrauche, sondern scheint vielmehr ein Produkt zu sein, wovon jede Hefezelle unter bestimmten Lebensverhältnissen eine bestimmte Menge erzeugt. (Ztschr. ges. Brauw. *1903*. **26**, 701.) *ρ*

Beiträge zur Kenntnis der Hefe. II.

Von J. J. van Hest.

Bei Untersuchungen über den Einfluß von atmosphärischer Luft auf das Leben obergäriger Hefe wurde wiederum bestätigt, daß Luft bezw. Sauerstoff für dasselbe unbedingt nötig ist, daß man aber ohne oder doch mindestens mit sehr wenig Luft noch neun Generationen durchführen kann, ohne daß die Attenuation leidet. Selbst die große Anzahl toter Zellen war nicht imstande, den Vergärungsgrad einzuschränken, und es scheint, daß, je nachdem die Vervielfältigung der Hefe geringer ist, die Zymaseproduktion größer wird. Bei Luftzufuhr während der Gärung, wodurch die gärende Würze in starker Bewegung gehalten wird, wird die Vervielfältigung der Hefe befördert, aber auf Kosten ihrer guten, selbst unentbehrlichen Eigenschaften. Bei fortgesetzter Kultur mit Luftzufuhr werden die Hefezellen kleiner und die Attenuation geringer. Bei Versuchen mit Wasserstoff und Leuchtgas war die Vervielfältigung geringer und infolgedessen die Ernte kleiner, die Attenuation war aber dennoch so groß wie beim Durchblasen von Luft und bei freier Luftzufuhr. Bei den Untersuchungen mit Luftzufuhr scheinen die Lebensumstände für die Hefezellen sehr günstig zu sein, sie vermehrten sich stark und ließen die weniger natürliche Funktion, sehr große Mengen Zymase zu erzeugen, nach und nach vermindern. (Ztschr. ges. Brauw. *1903*. **26**, 757.) *ρ*

Zur Frage der Differenzierung einzelner Hefearten mittels der Agglutinine.

Von Albert Schütze.

Durch Injektion von Hefeemulsionen läßt sich dem Blutserum von Kaninchen ein spezifisches Agglutinationsvermögen gegen Hefeemulsionen erteilen. Dasselbe zeigt sich in gleichem Maße gegen obergärige, untergärige, Getreide- und Kartoffelhefe, gleichviel, welche Art für die Injektion benutzt worden war. Eine Artverschiedenheit der Heferassen läßt sich also auf diesem Wege nicht feststellen. (Ztschr. Hyg. *1903*. **44**, 423.) *sp*

Zur Kenntnis der Bildung und Zusammensetzung des Hühnerfettes.

Von A. Zaitschek.

Im Zusammenhange mit Versuchen, die zur Bestimmung des Futterwertes der Milch bei Hühnern angestellt wurden, befaßte sich Verf. auch mit der Frage, ob der Einfluß der Milchfütterung auch in der Zusammensetzung des Hühnerfettes bemerkbar ist. Zu diesem Zwecke wurde ein junges, ganz mageres Huhn mit einem Gemenge von Milch und Mais, ein zweites nur mit Mais gemästet. Die Untersuchungen ergaben, daß ein Unterschied im Fette der beiden Hühner besteht. Mit Ausnahme der Hehnerschen Zahl, der Jodzahl und der Refraktion sind alle übrigen Werte für das Fett des mit Milch und Mais gemästeten Huhnes höher als die des anderen Huhnes, welches nur mit Mais gefüttert wurde. Da die übrigen Versuchsbedingungen bei beiden Hühnern die gleichen waren, so kann der in der Zusammensetzung der Fette bestehende Unterschied nur der Verschiedenheit des Fütterns, d. h. also der Verfütterung von Milch bezw. Milchfett, zugeschrieben werden. Die Verschiedenheit des Fettes der beiden Hühner dürfte durch die Annahme erklärt werden, daß sich ein Teil des Butterfettes zusammen mit einem Teile des aus Kohlenhydraten gebildeten Fettes abgelagert hatte. Die Untersuchungen weisen

ferner darauf hin, daß die Zusammensetzung des erzeugten Fettes bei Verfütterung verschieden zusammengesetzter Fette wesentlich von der Menge und Qualität dieser Fette beeinflußt wird. Da die erzeugten Fette trotz der Verschiedenheit der beiden verfütterten Fette eine gleiche und zwar sehr geringe Menge flüchtiger Fettsäuren enthalten, so muß es als erwiesen betrachtet werden, daß die flüchtigen Fettsäuren des Milchfettes nicht angesetzt werden. Das Resultat dieser Versuche kann folglich dahin zusammengefaßt werden, daß das Verfüttern von Vollmilch im Huhn ein Fett erzeugt, welches sich der Zusammensetzung des Butterfettes nähert, mit Ausnahme des Gehaltes von flüchtigen Fettsäuren, die nicht angesetzt werden. Auch das Fleisch der Hühner wurde untersucht und zwar auf Stickstoff-, Phosphorsäure- und Aschegehalt, doch wurden keine großen Unterschiede gefunden. (Arch. Physiol. *1903.* **98**, 614.) *ω*

Zur Klinik und Pathogenese des Lävulosediabetes.

Von Wilhelm Schlesinger.

Die Untersuchungen knüpfen an einen vom Verf. selbst beobachteten Fall an, in welchem der Nachweis der Lävulose durch das optische Verhalten des Harns, die Seliwanoffsche Reaktion (nach Hefegärung verschwindend), das Phenylosazon und den Vergleich zwischen Polarisations- und Reduktionswert geführt wurde. Es zeigte sich, daß die Lävuloseausscheidung durch größere Zufuhr von Stärke oder Dextrose kaum, dagegen durch Lävulose und relativ noch stärker durch Saccharose gesteigert wurde. Ein Versuch mit Inulin fiel negativ aus. Durch Phloridzin wurde lediglich, wie in normalen Fällen, Ausscheidung von Dextrose herbeigeführt. Inbezug auf die Angabe von Rosin und Laband, nach denen Lävulosurie häufig bei Diabetikern vorkomme, wurde eine Anzahl Prüfungen angestellt, welche nur bei reichlicher Zufuhr von Amylaceen positive Resultate ergaben. Diabetiker vertragen nach den vorliegenden Erfahrungen Lävulose recht gut. Dagegen zeigten zahlreiche Versuche an normalen Hunden, daß Lävulose von solchen bedeutend schlechter als Dextrose assimiliert wird. Aus den Beobachtungen geht aber ferner mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß die alimentäre Zufuhr von Lävulose allein deren Auftreten im Harn nicht befriedigend erklären kann, daß vielmehr eine Bildung derselben auch im normalen Organismus angenommen werden muß. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1903.* **50**, 273.) *sp*

Über die Konzentration der Hydroxylionen im Blutserum.

Von G. Farkas.

Ziel und Aufgabe dieser Versuche war, den Hydroxylionengehalt des Blutserums mittels H-Konzentrationsketten zu bestimmen und möglichst alle jene Faktoren kennen zu lernen, von welchen die Zuverlässigkeit der Resultate bedingt ist. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen: 1. Die Hydroxylionenkonzentration des Serums ist bei Zimmertemperatur 1—3 zehnmillionstel normal, folglich ist das Serum als nahe vollkommen neutral zu betrachten. 2. Zur Messung des Hydroxylionengehaltes des Serums sind die Wasserstoffelektroden $^1/_{100}$ HCl, $^1/_{100}$ NaOH, $^1/_{100}$ HCl in $^1/_8$ NaCl und $^1/_{100}$ NaOH in $^1/_8$ NaCl gleich gut geeignet, nur muß man auch bei den Elektroden mit NaCl-Zusatz die berechenbaren Diffusionspotentiale berücksichtigen und außerdem bei der letzten Elektrode noch eine besondere Korrektion anbringen. 3. Das Entfernen des im Serum gelösten Sauerstoffs ist überflüssig. 4. Längeres Durchströmenlassen des Serums mit Sauerstoff ist imstande, die Hydroxylionenkonzentration bedeutend zu steigern und so über den ursprünglichen HO-Gehalt des Serums zu täuschen. 5. Die Reaktion des aus dem vorsichtig aufgefangenen und aufbewahrten Blute auftretenden Serums verändert sich 1—2 Tage nicht merkbar. 6. Die Reaktion des Serums ist auch bei Körpertemperatur neutral. (Arch. Physiol. *1903.* **98**, 551.) *ω*

Die Oxydation der Thymusnucleïnsäure mit Calciumpermanganat.

Von Fr. Kutscher und Seemann.

Die Verf. haben reine Nucleïnsäure in einer durch Natriumcarbonat schwach alkalisch gemachten Lösung — also unter Bedingungen, wie sie im Tierkörper gegeben sind — durch Calciumpermanganat oxydiert. Es trat nicht eine Spur von Harnsäure auf, vielmehr entstand nur Harnstoff und Imidoharnstoff. Dieses Ergebnis verträgt sich nicht mit der allgemeinen Anschauung, nach der der Tierkörper die Nucleïnsäure zu Harnsäure oxydiert. Nach dem Versuche der Verf. gewinnt eine andere Möglichkeit an Wahrscheinlichkeit, nämlich daß wie im Organismus des Vogels, so auch im Säugetierorganismus die Harnsäure synthetisch entsteht. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3023.) *β*

Untersuchungen über die pharmakologische Wirkung der zyklischen Isoxime der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe unter vergleichender Berücksichtigung der entsprechenden zyklischen Ketone, Imine und Oximine.

Von C. Jacobj, Hayashi und Szubinski.

Die sehr eingehenden Untersuchungen bieten einen Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung in der Reihe der zyklischen Ketone, Imine und Ketoimine. Von den Ketonen kamen zur Anwendung: Pentanon, Hexanon und Suberon. Alle drei bewirken Steigerung der Hautsekretion und zentrale Lähmung, die an der Injektionsseite stärker ausgesprochen ist als an der anderen. Die Wirksamkeit steigt mit der Größe des Ringes; mit dieser wächst auch eine erschöpfende Wirkung auf die motorischen Nervenendigungen. Zum Vergleiche wurden auch Fenchon und Camphor herangezogen. Die Wirkung beider ist beim Frosch ähnlich der der vorgenannten Ketone. Beim Säugetier tritt hingegen, weniger stark bei Fenchon als bei Camphor, krampferregende Wirkung hervor. Zyklische Imine. Es wurden Piperidin und Zyklohexamethylenimin untersucht, für Pyrrolidin die Resultate Hildebrandts herangezogen. Die Imine sind im allgemeinen giftiger als die Ketone mit gleich großem Ringe, und es überwiegt bei ihnen die periphere lähmende Wirkung über die zentrale. Auch in dieser Gruppe steigert sich die Wirkung mit der Größe des Ringsystems. Versuche mit Trimethylpiperidin zeigten die auch sonst beobachtete Steigerung der Giftwirkung durch Eintritt von Methylgruppen, besonders auch der Wirkung auf die motorischen Nervenendigungen. — Zyklische Isoxime. Von diesen Verbindungen, die je eine Carbonyl- und Iminogruppe nebeneinander im Ringe enthalten, wurden untersucht Piperidon (Pentanonisoxim), Hexanonisoxim, Suberonisoxim, während für den Vergleich mit Pyrrolidon Schottens Angaben benutzt wurden. Diese Verbindungen wirken bei Warm- und Kaltblütern krampferregend, und zwar in der Weise, daß sie zu den Medullarkrampfgiften, wie Pikrotoxin, gezählt werden müssen. Die Giftigkeit und die peripheren Wirkungen steigen auch hier mit der Größe des Ringes. Sprengung des Ringes hebt die Giftigkeit fast ganz auf, wie ein Vergleich des Aminohexylalkohols mit Zyklohexanonisoxim, der δ-Aminovaleriansäure mit Piperidon zeigt. Fenchonisoxim wirkt im Gegensatze zu Fenchon nicht nur beim Warmblüter, sondern auch beim Frosch als heftiges Krampfgift. Die allgemeine zentrale Lähmung, die Hauptwirkung der Ketone, tritt bei den Isoximen zurück. Die Isoxime zeigen ferner eine charakteristische Wirkung auf die quergestreiften Muskeln, indem sie die Erschlaffung nach der ziemlich normal verlaufenden Kontraktion verzögern. — Alkylsubstitutionsprodukte der zyklischen Isoxime. Alkylierung steigert im allgemeinen die Wirkung. Dabei ist für den Grad der Steigerung die Stellung der Alkylseitengruppe von großer Bedeutung. Auch die Art der Wirkung kann hierbei Änderungen erfahren. So treten bei *l*-Menthonisoxim (1-Isopropylmethylhexanonisoxim) und dem isomeren Tetrahydrocarvonisoxim die Lähmungserscheinungen mehr hervor als beim Hexanonisoxim selbst, die Krampfwirkung dagegen zurück. Ebenso ist im Thujamenthonisoxim (Dimethylisopropylpiperidon), das beinahe zehnmal giftiger ist als Piperidon, die Krampfwirkung größtenteils verdeckt, während eine beim Piperidon nicht wahrnehmbare Nervenwirkung sehr deutlich hervortritt. Die genannte Verbindung wirkt beim Frosch coffeïnähnlich, rief aber beim Kaninchen keine Diurese hervor. — Zyklische Oxime. Nach Beobachtungen von Zehner und Fry rufen manche Oxime Muskelstarre hervor. Es wurde deshalb, da auch bei den Isoximen eine besondere Muskelwirkung vorliegt, eine Anzahl zyklischer Oxime (Camphoroxim und Isothujonoxim) zum Vergleiche herangezogen. Diese zeigen bei Rana temporaria Muskelstarre, bei Rana esculenta und beim Säugetier hingegen nicht. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1903.* **50**, 199.) *sp*

Über die antipyretische Wirkung der Medullarkrampfgifte mit besonderer Berücksichtigung der zyklischen Isoxime.

Von Hayashi.

Mit Rücksicht auf die Konstitution der Isoxime schien die Möglichkeit einer lähmenden Wirkung derselben auf das Wärmezentrum gegeben. In der Tat konnte Verf. bei durch den Wärmestich künstlich gesteigerter Temperatur eine Herabsetzung durch die genannten Substanzen erzielen. Besonders *l*-Menthonisoxim und Tetrahydrocarvonisoxim dürften nach den Resultaten der geschilderten Versuche sich auch beim Menschen als Fiebermittel eignen. Sie besitzen zugleich narkotischen Effekt, bewirken ferner Steigerung der Atmung und wenigstens andeutungsweise auch des Blutdruckes, so daß Kollapserscheinungen sicher nicht zu befürchten sind. Ebensowenig scheint eine Methämoglobinbildung zu drohen. Da, wie aus einer vorhergehenden Mitteilung zu ersehen ist, die Isoxime zu den Medullarkrampfgiften gehören, so lag die Annahme nahe, daß auch anderen ähnlich wirkenden Substanzen, z. B. denen der Camphor- und der Pikrotoxingruppe, antithermische Wirkung zukomme. Diese wurde in der Tat auch konstatiert bei Camphor, dessen Oxim, Camphorsäure, Pikrotoxin und Coriamyrtin, scheint also der ganzen Gruppe eigen zu sein. (Arch. experiment. Pathol. u. Pharmakol. *1903.* **50**, 247.) *sp*

Mitteilung über die pharmakodynamische Wirkung des Sparteïns und des Besenginsters.

Von Pouchet und Chevalier.

Sparteïn wirkt in mäßigen und fraktionierten Dosen (4 mg) auf den Blutdruck nicht ein; es findet nur eine ganz vorübergehende Steigerung statt. Toxische Mengen bewirken dagegen rapides Sinken des Blutdrucks. Vermehrung der Sekrete, besonders des Harns, war nicht

wahrzunehmen. Saft aus den Blüten des Besenginsters enthält Sparteïn, Skoparin, ein wenig bekanntes Harz und eine kleine Menge ätherischen Öles. Die Giftigkeit ist gering. Der Blutdruck wird vorübergehend unter Verlangsamung der Herzschläge erhöht, kehrt bald zur Norm zurück. Die sekretorischen Organe werden zu vermehrter Tätigkeit angeregt; besonders wird die Harnausscheidung vermehrt. Mittlere Dosen bewirken keine Albuminurie; erst bei starken treten Albumin und Gallenfarbstoffe im Harn auf. Bei einer Anzahl der Versuchstiere zeigte sich Speichelfluß und Diarrhöe. (Bull. gén. de Thérap. *1903.* **146**, 622.) *sp*

Isolierung von Schlangengiftlecithiden.

Von Preston Kyes.

Wie Verf. früher gezeigt hat, erfolgt die hämolytische Wirkung des Schlangengift-Ambozeptors nur mit Hilfe eines Komplementes, und zwar des Lecithins. Es schien hier eine günstige Gelegenheit gegeben, zur Entscheidung der theoretischen Streitfrage zwischen Ehrlich und Bordet beizutragen durch Untersuchung, ob, wie es nach Ehrlich anzunehmen ist, eine direkte Bindung zwischen Lecithin und dem Ambozeptor zu einer hämolytisch wirksamen Substanz stattfindet. Das Lecithin wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von trockenem Kobragift in physiologischer Kochsalzlösung geschüttelt; die Schichten wurden durch Zentrifugieren getrennt und die Chloroformlösung mit dem 5-fachen Volumen über Natrium destillierten Äthers versetzt. Es fällt hierdurch das erwartete Kobragiftlecithid aus, das mit Hilfe der Zentrifuge abgetrennt und durch häufiges Waschen mit Äther vom ungebundenen Lecithin völlig befreit werden kann. Aus der wässerigen Lösung ist nach diesem Prozeß die hämolytische Wirkung bis auf Spuren entfernt, und auch diese verschwinden, wenn die Operation wiederholt wird, während die Ausschüttelung mit reinem Chloroform keine Änderung der Wirkung bedingt. Dagegen bleibt die neurotoxische Wirkung des Kobragiftes in der wässerigen Lösung erhalten. — Das abgeschiedene Lecithid ist in Wasser leicht löslich, ferner in Chloroform, Alkohol und warmem Toluol löslich, in Aceton und Äther unlöslich. Die wässerige Lösung erleidet spontan eine Veränderung, indem sich eine neue, in Wasser unlösliche Modifikation des Lecithids bildet, die aber ebenso wie die erst entstandene hämolytisch wirksam ist. Das Lecithid wirkt schneller auf Blutkörperchen ein als der Ambozeptor allein, auch wenn die Blutkörperchen hinreichend freies Lecithin enthalten, und die Wirkung ist allen Blutkörperchen gegenüber gleich stark. Gleiche Resultate wurden mit verschiedenen anderen hämolytischen Schlangengiften und mit Skorpionengift erhalten. (Berl. klin. Wochenschr. *1903.* **40**, 956, 982.) *sp*

Über die Giftkomponenten des Diphtherietoxins.

Von P. Ehrlich.

Die interessanten Untersuchungen von Arrhenius und Madsen, welche die Absättigungsverhältnisse bei Einwirkung von Tetanusantitoxin auf das entsprechende Toxin analog den Bindungsverhältnissen zweier einheitlicher chemischer Substanzen von geringer gegenseitiger Affinität fanden, haben zu einer neuerlichen Prüfung der Frage geführt, ob diese Verhältnisse durch die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes allein erklärt werden können. Verf. gelangt nun für das Diphtheriegift unter Berücksichtigung des Verhaltens, welches unvollständig neutralisierte Toxinlösungen gegenüber dem tierischen Organismus zeigen, zu folgenden Schlüssen: 1. Die Diphtheriebazillen erzeugen verschiedene Arten von Giften, insbesondere Toxine und Toxone. 2. Die Avidität des Diphtherietoxins zum Antitoxin ist eine hohe. 3. Die Abweichungen von der geraden Linie, wie sie bei der graphischen Darstellung der Giftabsättigung zu Tage treten, sind nicht durch die Annahme eines einheitlichen Giftes von schwacher Affinität zu erklären. Sie sind vielmehr der Ausdruck der Tatsache, daß in der Giftbouillon Beimengungen verschiedenartiger Substanzen von Toxoidcharakter enthalten sind. 4. Die verschiedene Avidität der Toxoide ist nicht dadurch zu erklären, daß ein einheitliches Toxin bei der Toxoidbildung eine Aviditätsveränderung in positivem oder negativem Sinne erfährt, sondern weist darauf hin, daß in der Giftlösung verschiedene Toxine von verschiedener Avidität präformiert sind. 5. Eine Veränderung der haptophoren Gruppe findet bei der Toxoidbildung nicht statt. 6. Die absolute Zahl der Immunitätseinheiten bezw. in der L_0-Giftdose enthaltener Bindungseinheiten beträgt 200. (Berl. klin. Wochenschr. *1903.* **40**, 793, 848.) *sp*

Über die Bedeutung des biologischen Giftnachweises für die gerichtliche Medizin.

Von R. Kobert.

Verf. beschreibt sieben Methoden des biologischen Nachweises von Giften. Er gelangt zu dem Schlusse, daß die biologische Prüfung die chemische Untersuchung oft wirksam unterstützen kann, daß sie aber in verschiedenen Fällen der einzige Weg ist, gewisse Gifte nachzuweisen. (D. pharm. Ges. Ber. *1903.* **13**, 325.) *s*

Über eine bisher unbekannte Wirkung der Röntgenstrahlen auf den Organismus der Tiere.

Von Albers-Schönberg.

Bei Kaninchen und Meerschweinchen wurde nach längerer intensiver Ein wirkung von Röntgenstrahlen Verlust der Fortpflanzungsfähigkeit beobachtet, bedingt durch Nekrospermie, die schließlich in völlige Azoospermie übergeht. Unentschieden blieb noch, ob diese Erscheinung eine dauernde oder vorübergehende ist. Im übrigen blieb das körperliche Wohlbefinden der Tiere unbeeinflußt. (Münchener medizin. Wochenschr. *1903.* **50**, 1859.) *sp*

Einiges über Lygosin-Chinin (Chininum lygosinatum).

Von J. v. Török.

Lygosin-Chinin, die Chininverbindung des Di-*o*-oxydibenzolacetons, wurde mit bestem Erfolge benutzt bei Ulcus, Wunden, Phlegmone, Hämorrhagien, teils als Streupulver, teils in Form von damit imprägnierter Gaze, einigemal auch in Form von Salben und Pflastern. Es wirkt granulationsanregend, blutstillend, austrocknend und antiseptisch. (D. med. Wochenschr. *1903.* **29**, 808.) *sp*

Urotropin als Prophylaktikum gegen Scharlachnephritis.

Von J. Widowitz.

In 102 nicht ausgesuchten Fällen von Scharlach wurde Urotropin gleich bei Beginn an drei aufeinander folgenden Tagen gegeben, ebenso zu Beginn der dritten Woche, in welcher erfahrungsgemäß Nephritis am häufigsten auftritt. Der Erfolg war, daß in allen diesen Fällen die sonst so häufige Erscheinung nicht auftrat. (Wien. klin. Wochenschr. *1903.* **16**, 1113.) *sp*

Bemerkung über das Coffeïn und das Theophyllin.

Von Pouchet und Chevalier.

Das neuerdings unter der Bezeichnung Theocin empfohlene Theophyllin ist durchaus nicht ungiftig. Die tödliche Dosis ist beim Meerschweinchen 0,2 g auf 1 kg, beim Hunde intravenös 0,1 g. Die Autopsie läßt schwere Nierenreizung mit Läsionen des Epithels sowohl der Glomeruli, als der Tubuli erkennen. Messung des Blutdruckes in der Femoralis und Beobachtung der Schwankungen im Atmungsmechanismus lassen die Wirkung des Theophyllins der des Coffeïns ganz analog erscheinen. Danach ist bei Anwendung des Theocins eine sorgfältige Beobachtung der Patienten durchaus geboten. (Bull. gén. de Thérap. *1903.* **146**, 615.) *sp*

Sehr kleine Dosen von Digitalinum crystallisatum.

Von Ch. Fiessinger.

Mit der fast homöopathischen Dosis von 0,1 mg, 10 Tage hintereinander gegeben und dann in Zwischenräumen von je 1 Woche bis 1 Monat wiederholt in gleicher Weise verabreicht, werden bereits bei sehr ausgesprochenen Veränderungen des Myokards Erfolge erzielt, besonders bei vorgeschrittenen Kardiosklerosen mit oder ohne Nephrosklerose, wo Theobromin und Milchregime nicht mehr wirken. (Bull. gén. de Thérap. *1903.* **146**, 608.) *sp*

Neuere therapeutische Versuche beim Erysipel.

Von Robert Pollatschek.

Von inneren und äußeren Mitteln blieben Adrenalin und Mesotan wirkungslos, dieses rief dabei Schmerzen und mehrfach Ekzem hervor. Kolloidales Silber zeitigte zwar auch keine wesentlichen Erfolge gegenüber der üblichen Behandlung mit eiskalter Burowscher Flüssigkeit, schien aber doch den Verlauf so zu mildern, daß Verf. seine Anwendung bei schwereren Fällen für geraten hält. Gegen die Schmerzhaftigkeit der Haut, die sich bei Erysipel vielfach einstellt, wurde mit gutem Erfolge 10-proz. Anästhesinsalbe benutzt. (Therapie d. Gegenw. *1903.* **5**, 499.) *sp*

Über Aceton und das Vorkommen von Aceton im normalen Pferdeharn. Von K. Kiesel. (Arch. Physiol. *1903.* **97**, 480.)

Zur Skopolamin-Morphin-Narkose. Von Max Stolz. (Wien. klin. Wochenschr. *1903.* **16**, 1131.)

Kuhmilch als Säuglingsnahrung. Von Wilhelm Knöpfelmacher. (Wien. med. Wochenschr. *1903.* **53**, 1957.)

Unangenehme Nebenwirkungen des Mesotans. Von B. Aronsohn. (D. med. Wochenschr. *1903.* **29**, 807.)

Über die Natur der Isohämolysine der Menschenblutsera. Von C. Moreschi. (Berl. klin. Wochenschr. *1903.* **40**, 973, 1008.)

Experimentelle Untersuchungen über das Hämolysin der Streptokokken. Von Arthur Schlesinger. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 428.)

Über die Ernährung der Italiener. Von H. Lichtenfelt. (Arch. Physiol. *1903.* **99**, 1.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Thermophyle Bakterien aus verschiedenen Speisen und aus Milch.

Von F. Schardinger.

Gelegentlich der Prüfung der Frage, ob Speisen, welche längere Zeit warm aufbewahrt werden, noch genußfähig sind, stellte Verf. mit stärkehaltigen Speisen, sowie mit Milch Kulturversuche an und erhielt hierbei zwei Gruppen von Bakterien, je nachdem die Temperatur zwischen Zimmerwärme und 55° oder zwischen 37° und 66° schwankte. Die isolierten Bakterien sind mit Ausnahme von zwei aus Milch erhaltenen Arten Aerobier. Die zwischen Zimmertemperatur und 55° gedeihenden Bakterien, von welchen 6 charakteristische Stämme isoliert werden

konnten, gehören der Gruppe der Heu-Kartoffel-Bazillen an und bilden zum Teil auf gewissen Nährböden einen roten, in wasserhaltigen Äther übergehenden Farbstoff, welcher nur bei saurer Reaktion beständig ist. Nitrate werden von den Kulturen genannter Bakterien bis zum Ammoniak reduziert, Stärkekleister wird von den Bakterien in Körper umgewandelt, welche Fehlingsche Lösung reduzieren. Neßlersches Reagens scheidet bei der Einwirkung der Kulturflüssigkeit dieser Bakterien metallisches Quecksilber ab. Die Natur des gebildeten reduzierenden Körpers konnte bis jetzt nicht ermittelt werden. Keinesfalls besteht dieser Körper aus Dioxyaceton. Läßt man die Bakterien der 6 Stämme auf Rohrzucker oder Stärke einwirken, so entsteht in allen Fällen Essigsäure und *d*-Milchsäure. Der bei 50° aus Milch erhaltene Anaerobier, welcher wahrscheinlich zu den Fäulniserregern gehört, liefert bei der Einwirkung auf Glykose Essigsäure und Buttersäure. Stamm II der oben erwähnten Bakterien ist in hohem Grade imstande, Stärke in eine lösliche Form überzuführen: So waren 100 g verkleisterte Kartoffelstärke, welche man mit Wasser auf 3 l gebracht hatte, unter Einwirkung einer Kulturaufschwemmung bei 50° schon nach 24 Std. fast vollständig gelöst. Aus dieser Lösung kann man nach dem Eindampfen und Auskochen des Rückstandes mit 80-proz. Alkohol beim Verdunsten des Alkohols zwei Körper erhalten, von denen der eine in sechseckigen Plättchen, der zweite in Prismen krystallisiert. Der erstere Körper, welcher Fehlingsche Lösung erst nach der Inversion mit Säuren reduziert, ist noch nicht näher studiert. Die prismatischen Krystalle reduzieren Fehlingsche Lösung ebenfalls nicht und zeigen ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +136{,}8^0$. Beim Erhitzen verliert der Körper Krystallwasser, und es kommt ihm die Formel $C_6H_{10}O_5 + 3H_2O$ zu. Verf. bezeichnet die Verbindung als „krystallisiertes Dextrin" und hält es mit dem von Villier beschriebenen Cellulosin für identisch. Die Ausbeute an krystallisiertem Dextrin beträgt etwa 3 Proz. Die zwischen 37° und 60° auf stärkehaltigen Nährböden gedeihenden Bakterien erzeugen vorwiegend Essigsäure, Buttersäure und *d*-Milchsäure, während der bei dieser Temperatur aus Milch erhaltene Anaerobier auf Dextrin Buttersäure und inaktive Milchsäure bildet. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. *1903.* **6**, 865.) *st*

Beiträge zur Ätiologie der Tuberkulose.

Von J. Mitulescu.

Bücher aus einer Volksbibliothek wurden auf lebende Tuberkelbazillen geprüft, indem verdächtige Stellen mit physiologischer Kochsalzlösung ausgelaugt und der aus den Laugen nach Zentrifugieren erhaltene Bodensatz wiederum in Kochsalzlösung suspendiert und Meerschweinchen injiziert wurde. Bei Büchern, die nicht älter als 2 Jahre waren, wurde niemals eine tuberkulöse Infektion beobachtet, wohl aber bei einem Drittel der 3—6 Jahre alten. Die Ursache bildet offenbar die bei den älteren Büchern vorhandene Schmutzschicht, in welcher sich die Tuberkelbazillen längere Zeit zu erhalten vermögen. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 397.) *sp*

Zur Frage der Erdbestattung vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege.

Von Matthes.

Die chemische und bakteriologische Untersuchung von Brunnen auf dem Hamburger Zentralfriedhofe zeigte, daß trotz dichtester Aneinanderlegung der Leichen bei geeigneter Zusammensetzung des Bodens (Ton und Sand) Trockenlegung des Terrains bis zur Tiefe von $^1/_2$ m unterhalb der Grabessohle genügt, um die Verbreitung von chemisch oder biologisch bedenklichen Stoffen mit Sicherheit auszuschließen. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 439.) *sp*

Über den Verbrauch an chemischer Energie während der Entwickelung von Bakterienkulturen.

Von E. Tangl.

Der Zweck der Versuche des Verf. war, nach demselben Prinzipe wie bei den Hühnereiern die Menge jener chemischen Energie zu bestimmen, die während der Entwickelung der Bakterien in ihren Kulturen umgewandelt wird. Dazu wählte er jene Kulturform, die die genauste und bequemste Bestimmung der vor und nach der Entwickelung der Kultur im Nährboden vorhandenen chemischen Energie zuließ: die Bouillonkultur. Es zeigte sich, daß bereits nach einer Woche der Energieverbrauch so bedeutend ist, daß er sicher gemessen werden kann, besonders in der Subtilis-Kultur, die von allen am üppigsten entwickelt war. Mit dem Alter der Kulturen schreitet auch der Energieverbrauch fort, so daß nach 4 Wochen etwa $^1/_4$ Teil der ursprünglichen Energiemenge verbraucht ist. Die Versuche beweisen also, daß während der Entwickelung der Bakterienkulturen eine erhebliche Menge chemischer Energie umgewandelt, also eine nicht unbedeutende Entwickelungsarbeit geleistet wird; ein bedeutender Teil der verschwundenen chemischen Energie entweicht als Wärme. Verf. fand ferner, daß in den Bouillonkulturen Substanzen geringeren Energiegehaltes verbraucht werden als im bebrüteten Hühnerei, wo hauptsächlich Fett verbrannt wird, welches in den Bouillonkulturen fehlt. Interessant ist, daß die verschiedenen Bakterienarten das Betriebsmaterial, welches ihnen in ganz gleicher Qualität und Quantität zur Verfügung stand, in verschiedenster Weise verwenden; Verf. folgert aus diesen Unterschieden mit Recht auf Unterschiede des Stoffwechsels der verschiedenen Bakterienarten. Weitere Untersuchungen werden ergeben, wie weit diese Unterschiede für die einzelnen Bakterienarten charakteristisch sind, von welchen Faktoren sie abhängen, und ob sie nicht auch eventuell zur Charakteristik einer Bakterienart verwendet werden können. (Arch. Physiol. *1903.* **98**, 475.) *ω*

Beitrag zur Verbreitung und Prophylaxe der Tuberkulose. Von B. Möllers. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 407.)

Über Morphologie der Kolonien pathogener Bakterien. Von César Axelrad. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 477.)

Beitrag zur Lebensdauer der Milzbrandsporen. Von August von Székely. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 359.)

Ein Beitrag zur Typhusdiagnose aus dem Stuhle mittels des v. Drigalski-Conradischen Verfahrens. Von Paul Krause und Georg Stertz. (Ztschr. Hygiene *1903.* **44**, 469.)

10. Mikrochemie. Mikroskopie.

Eine neue quantitative Untersuchungsmethode.

Von N. Teclu.

Das Verfahren des Verf. gründet sich darauf, daß das mikroskopische Bild eines Objektes bei einer Veränderung des Abstandes zwischen dem Objekte und dem Objektive an Deutlichkeit verliert und bei einer bestimmten Entfernung vollständig verschwindet. Da diese Erscheinung je nach Beschaffenheit des Gegenstandes bei verschiedenen Entfernungen eintritt, so kann man durch Ermittelung des Objektivabstandes einen Schluß auf die Qualität des Objektes ziehen. Erforderlich für derartige Untersuchungen ist es, daß die Drehung der Einstellschraube des Mikroskopes durch einen Zeiger auf einer mit Skala versehenen Scheibe ersichtlich gemacht wird. Um den Punkt, bei welchem das Bild verschwindet, genau feststellen zu können, wird das Objekt automatisch mittels eines Uhrwerkes bewegt. Sobald die äußerste Grenze des gesuchten Abstandes erreicht ist, kann man keine Bewegung des Bildes mehr wahrnehmen. Diese Untersuchungsmethode eignet sich besonders zur Bestimmung des Holzschliffgehaltes im Papiere. Zu diesem Zwecke wird das Papier zunächst mit einer aus 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure bestehenden Mischung benetzt. Die hierauf vorgenommene Ermittelung der Objektabstände ergab bei 6 Sorten Papier Werte von 108,0 bis 112. Befeuchtete man jetzt das Papier mit einer Lösung, welche in 75 ccm der Alkohol-Salzsäuremischung 1 g Phloroglucin enthält, und bestimmte abermals die Objektivabstände, so ergaben sich Zahlen von 138,0—165,0. Während die erstgenannten Zahlen den Unterschied anzeigen, welcher bei den verschiedenen Papiersorten bezüglich der Form und der Menge der Fasern besteht, kommt in der zweiten Versuchsreihe außerdem der Wert der rot gefärbten Fasern des Holzschliffs zum Ausdruck. Durch Subtraktion der in beiden Versuchen für eine Papiersorte ermittelten Resultate erhält man Zahlen, welche mit dem Holzschliffgehalte des Papieres in naher Beziehung stehen, d. h. die Produkte dieser Zahlen und des Holzschliffgehaltes des Papieres sind nahezu konstant und betragen im Mittel 1787. Man findet daher den Holzschliffgehalt eines Papieres durch Division von 1787 durch die ermittelte Abstandsdifferenz. (Ztschr. anal. Chem. *1903.* **42**, 603.) *st*

11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Analyse des Nakrites.

Von R. Voudráček.

Verf. hat in der Umgebung von Komorau b. Hořovic einen reinen Nakrit gefunden. Dieser war ganz schneeweiß, glänzend, fühlte sich fettig an und zerfiel im Wasser in Blättchen. Die Analyse gab folgende Zahlen: SiO_2 45,63, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 41,06, Wasser 12,97, MgO 0,73 Proz. Das der Analyse unterworfene Muster wurde geschlämmt und über Schwefelsäure getrocknet. (Časopis pro průmysl chemický *1903.* **13**, 240.) *jc*

Gewinnung von Steinsalz in Kansas.

Von W. R. Crane.

Der Abbau des Steinsalzes begann 1887. Das Salzvorkommen ist nicht sehr ausgedehnt. Es streicht von Süd nach Nord in einer Länge von 190 km und einer Breite von 48 km. Das Vorkommen bildet jedoch kein zusammenhängendes Lager, sondern vereinzelte Stöcke. Das Salzgebirge hat zwar eine Mächtigkeit von 75—90 m, aber nur ein Lager von 2,5—5 m, zwischen zwei Tonschieferlager von 3—45 cm Dicke eingebettet, ist als Steinsalz abbauwürdig. Dieses Lager liegt in einer Teufe von 200—280 m. Die wichtigsten Abbaue sind Kanapolis, Lyons und Kingman. Der Abbau ist Pfeilerbau, Zimmerung ist unnötig. Das Salz geht als Stücksalz (über 15 cm) und zerkleinert (in 9 Korngrößen) direkt in den Handel. Wo die Bohrung ein unreines oder stark gestörtes Steinsalzlager ergibt, laugt man das Salz durch Bohrlöcher aus. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **51**, 566.) *u*

12. Technologie.

Duff-Generatoranlagen für Schmelz- und Kraftgaserzeugung.

Von Hugo Brauns.

Von den Groß-Generatorkonstruktionen sind in England und Amerika diejenigen nach E. L. Duff, welche mit gleichzeitiger Ammoniumsulfatgewinnung verbunden sind, die verbreitetsten. Der Duff-Generator gestattet die Verwendung jeder Art von Feinkohlen, auch bituminöser Kleinkohle und Stückkohlen mit Aschengehalten von 10—24 Proz. Die Ausbeute an Ammoniumsulfat beträgt je nach Beschaffenheit der Kohle 35—50 kg für 1 t vergaster Kohle; englische mit 1,25 Proz. Stickstoff liefern 40—45 kg. Die verwendeten Gaserzeuger sind Schachtgeneratoren mit Wasserabschluß und Doppelschrägrost mit Rüttelvorrichtung. Die 500° warmen Gase gehen durch einen Winderhitzer zur Anwärmung der Luft, dann durch einen Waschapparat und treten mit 85—90° in den Ammoniak-Entziehungsapparat, in welchem Schwefelsäure dem aufsteigenden Gasstrome entgegen rieselt. Es werden 90—95 Proz. des Ammoniaks absorbiert. Das austretende Gas besteht im Durchschnitt aus 15 Proz. CO_2, 12 Proz. CO, 23 Proz. H, 2 Proz. CH_4, 48 Proz. N und hat einen Heizwert von 1142,7 Kal. Weitere Berechnungen können hier nicht wiedergegeben werden. Die Anlage von Generatoren mit Gewinnung von Ammoniumsulfat lohnt sich nur bei Kohlenverbrauch von 40 t für 1 Tag aufwärts. (Stahl u. Eisen *1903.* **23**, 1191.) *u*

Einiges über den weiteren Anbau und den Betrieb von Koksanstalten. Von Göhrum. (Stahl u. Eisen *1903.* **23**, 1205.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Über den Prozeß des Färbens. II.[14])

Von A. Binz und G. Schroeter.

Auf eine Kritik ihrer früheren Arbeit durch G. v. Georgievics haben die Verf. ihre Versuche wiederholt und erweitert und ihre früheren Feststellungen bestätigt gefunden. Sie fassen ihre Ergebnisse nochmals in folgende Sätze zusammen: 1. Die Färbungen, welche man mit Azobenzolsulfosäuren und -carbonsäuren, sowie mit meta-amidierten Azobenzolen und quaternären Ammoniumbasen der Azoreihe erzielen kann, charakterisieren sich als normale Salzbildung. 2. Im Gegensatze dazu können die Färbungen mit den ortho- und para-amidierten Azobenzolen, sowie mit den meisten *o*- und *p*-Oxyazokörpern nicht oder nicht allein auf normaler Salzbildung beruhen. 3. Es liegt nahe, die Vereinigung der eigentlichen substantiven Farbstoffe mit der Wolle und Seide als eine Kondensation der Fasermolekel mit dem in fast allen diesen Farbstoffen enthaltenen, desmotrop-chinoiden Kern aufzufassen. — Die Verf. wollen weiter das Verhalten der einfachen Abbauprodukte von Wolle und Seide, also der Amidosäuren, gegen Chinon und die einfachen Chinonabkömmlinge prüfen, um vielleicht auf diesem Wege die Natur der Affinität zwischen Faser- und Farbstoff aufzuklären. (D. chem. Ges. Ber. *1903.* **36**, 3008.) *β*

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die Röstung der Zinkblende mit Rücksicht auf die Verarbeitung der dabei entwickelten schwefligen Säure auf Schwefelsäure.

Von Friedrich Kellermann.

Nach Ansicht des Verf. ist die Abröstung der Zinkblende mit großen Schwierigkeiten verbunden, weil Neigung zur Bildung basischen Sulfates vorhanden ist. Letzteres zerfällt bei der Reduktion in Zink, Zinkoxyd und Schwefelzink. Das Ausbringen ist infolgedessen sehr schlecht. Die Ursache der Bildung basischen Oxydes erkennt Verf. bei Benutzung eines ungarischen Flammröstofens in hoher Schüttung des Erzes und der Überhitzung desselben, ferner in der Einwirkung der Feuergase. Zur Vermeidung dieser Übelstände bringt Verf. einen mehretagigen Röstofen in Vorschlag, bei dem die Wärmeausnutzung und -verteilung eine bessere ist, die Herdfläche ist größer, die Rauchgase kommen mit dem Röstgute nicht in Berührung. Den einzelnen Herden soll atmosphärische Luft durch Gebläsewind (womöglich erhitzt), dem untersten Herde in der letzten Periode Wasserdampf zugeführt werden. Der vom Verf. gezeichnete Ofen hat 3 Etagen, eine Feuerung, unter und über jedem Herde ziehen die Feuergase. Die einzelnen Herde sollen in Gußeisenkonstruktion ausgeführt werden, sie besitzen auf jeder Seite zwei Arbeitstüren und haben an der Stirn je 2 Formöffnungen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **51**, 606.)

Die vom Verf. vorgeschlagene Ofenform ist schon seit Jahren und zwar in besserer Konstruktion auf rheinischen Hütten in Gebrauch, nur benutzt man dort keinen Eisenherd und keinen Gebläsewind zur Röstung. Ob der Gebläsewind die Gase nicht zu stark verdünnt, und ob ein Eisenherd in Berührung mit dem Schwefelerz und der schwefligen Säure lange hält, müßte erst erwiesen werden. *u*

[14]) D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 4225; Chem.-Ztg. Repert. *1903.* **27**, 30.

Der Cermak-Spirek-Ofen.

Von Arthur A. Francis.

Die English Crown Spelter Co. baute 1901 in Ponte di Nossa einen solchen Ofen zur Kalzination von Galmei. Der erste Ofen hatte eine zu kleine Rostfläche; man hat dann an dem Typus des ursprünglichen Quecksilberofens aus den zwei Rosten einen einzigen großen gemacht, der durch den ganzen Ofen geht, und erzielt dadurch sehr brauchbare Resultate. Es werden kalziniert feine tonige Erze von der Grube mit 29—32 Proz. Zink und aufbereitete Erze mit 31—35 Proz., die Maximalkorngröße ist 35 mm. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die tonigen Schliche durch Abhitze vorzutrocknen. Das Erz bleibt 24—27 Std. im Ofen. Die Menge des zum Brennen des Galmeis nötigen Brennstoffs ist auf 7 Proz. heruntergegangen. Die Gesellschaft errichtet jetzt einen zweiten Ofen. (Eng. and Mining Journ. *1903.* **76**, 541.) *u*

Hochofen mit ununterbrochenem Roheisen- und Schlackenabfluß nach Patent Stapf.

Von Alex. Sattmann.

Verf. äußert sich zu den Ausführungen Bratkes[15]), er erkennt die Vorteile des ununterbrochenen Abflusses gegenüber dem Massenabstich vollkommen an und verweist auf seinen früheren Vorschlag, einen vor dem Eisenkasten des Hochofens angebrachten Schlackenscheider (welcher durch Abbildungen erläutert wird) zu benutzen. Das Eisen fließt in diesem Falle durch das normale Stichloch in den Vorraum des Schlackenscheiders und hier unter der als Schlackenschütze dienenden Zwischenwand in den zweiten Raum, von diesem in das Gußbett. Verf. bespricht dann noch die Vorteile, die seine Einrichtung des fahrbaren Schlackenscheiders vor der von Stapf empfohlenen hat. (Stahl u. Eisen *1903.* **23**, 1224.) *u*

Einiges über den Kleinbessemereibetrieb und seine Gestehungskosten.

Von Unckenbolt.

Einen Konverterinhalt von 1000 kg Ausbringen hält Verf. für den geeignetsten. Nimmt man kleinere Mengen, so geht die erste Charge nicht heiß genug. Ist der Konverter heiß, so kann man auch bis auf 800—900 kg heruntergehen. Für den Kleinbessemereibetrieb muß man im Kupolofen 7 Proz. Abbrand rechnen und 15 Proz. Koksverbrauch. Der Abbrand im Konverter hängt sehr von der Geschicklichkeit des Chargenbläsers ab. Im Durchschnitt kann man im Kleinkonverter auf 8 Proz. Abgang (Abbrand und Auswurf) rechnen, rechnet man hierzu 2,5—3 Proz. Abgang für Zuschläge (Ferromangan, Ferrosilicium, Spiegel, Aluminium), so kommt man auf 10,5—11 Proz. Abgang. Für 1000 kg Stahl braucht man für 1—2 M Koks zum Anwärmen des Konverters, der Formen usw. Nach einem ausgerechneten Beispiele kosten 1000 kg flüssiger Stahl rund 93 M. (Stahl u. Eisen *1903.* **23**, 1227.) *u*

Der sogenannte Rotbruch des Frischeisens und seine Ursachen.

Von G. A. Forsberg.

Verf. hat durch Analysen und Proben ermittelt, daß Roheisen, welches schwefel- und kupferfrei ist und nur wenig Silicium und Mangan enthält, ein vollständig rotbruchfreies Eisen liefert, wenn es mit Windwärme über 75° gefrischt wird. Rotbruch erscheint erst ungefähr mit 0,009—0,010 Proz. Schwefel im Roheisen, nimmt mit den Mengen an Schwefel zu, ganz besonders wenn Kupfer oder Arsen noch dazu kommt. Der Rotbruch des Schmiedeeisens wird also durch Schwefel allein oder mit Arsen und Kupfer veranlaßt; die Annahme, daß Oxyde des Eisens dabei mitwirken, ist irrig. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **51**, 623.) *u*

Ein neues Verfahren zum Verdichten von Stahlblöcken in flüssigem Zustande.

Von Julius Riemer.

Beim Erstarren von flüssigem Stahl in Formen bilden sich durch die von unten nach oben fortschreitende Krustenbildung im oberen Teile Hohlräume, „Lunker". Ohne besondere Mittel ist es überhaupt unmöglich, ein dichtes, lunkerfreies Gußstück herzustellen. Diese Erscheinung betrifft besonders den Stahlguß. Das gebräuchlichste Mittel zur Abhülfe ist der sogen. verlorene Kopf, welcher später entfernt wird. Leider muß die Menge des hierzu verwendeten Materials ziemlich groß gewählt werden, 15—30 Proz. und mehr vom Gußgewicht, wodurch die Kosten verteuert werden. Das vom Verf. eingeführte Verfahren beruht darauf, daß er, um den Kopf des Blockes genügend lange flüssig zu halten, auf die Blockform einen sogen. Brenner aufsetzt, durch diesen Generatorgas und Druckluft einleitet und die so erzeugte Stichflamme direkt auf das Metall leitet. Das Pressen der Blöcke dauert einige Stunden und ist für große Blockgewichte nur schwierig anwendbar; das obige Heizverfahren erfordert viel weniger Zeit, da die Erstarrung des inneren Kerns nicht abgewartet zu werden braucht. Der verlorene Kopf beträgt nur noch 5—7 Proz.; das Erhitzen dauert bei Blöcken von 15—24000 kg nur $^3/_4$—$^5/_4$ Std. Die Anlage und der Betrieb sind billig, es entfallen etwa 0,50—1 M auf die Tonne. (Stahl u. Eisen *1903.* **23**, 1196.) *u*

[15]) Chem.-Ztg. Repert. *1903.* **27**, 276.

Fortschritte im Minenzündwesen. Von Johann von Lauer. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **51**, 587, 608.)

Raffination von Werkblei. Von F. L. Piddington. (Eng. and Mining Journ. *1903.* **76**, 506.)

Verbesserte Methode der Erzzerkleinerung für Goldgewinnung. Von Edw. D. Chester. (Eng. and Mining Journ. *1903.* **76**, 507.)

Untersuchung über den Wärmehaushalt eines Tiegelofens. Von E. Schmatolla. (Stahl u. Eisen *1903.* **23**, 1229.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Beitrag zum Studium der elektrolytischen Darstellung der Persulfate.

Von G. Levi.

Die vorliegende Arbeit, welche die günstigsten Umstände für diese Darstellung zu finden bezweckt, hat folgendes erwiesen: 1. Bei der Darstellung des Ammoniumpersulfates ohne Diaphragma und unter Hinzufügung einer kleinen Menge Kaliumchromat kann die Temperatur ohne Schaden und ohne Verminderung der Ausbeute bis auf 30° hinaufsteigen. 2. Die Beschaffenheit der Kathoden, seien sie aus Platin oder Nickel, ist beinahe ohne Wirkung auf die Ausbeute; nur eine kleine Verminderung wurde erkannt bei den Kathoden aus Blei, und ein gleich kleiner Zuwachs bei denjenigen aus Kohle. Eine merkliche Wirkung übt dagegen der Zustand der Oberfläche der Anode aus; bei neuen Anoden, mit glatter Oberfläche, ist die Ausbeute größer, als wenn diese eine rauhe und abgenutzte Oberfläche besitzen. (Gazz. chim. ital. *1903.* **33**, 2. Vol., 81.) ζ

Bereitung von feinem Metallpulver auf elektrolytischem Wege.

Nach E. Zamboni.

Setzt man die Lösung eines Metallsalzes unter Anwendung einer Quecksilberkathode der Elektrolyse aus, so erhält man das Amalgam des betreffenden Metalles, eine Methode, die auch auf Eisen und Platin angewendet werden kann. Das erhaltene Amalgam läßt sich auf elektrolytischem Wege reinigen, wenn man es in leinenen Säcken stark zusammenpreßt und diese als Kathoden bei einer durch einen Strom von geeigneter Dichte bewirkten Elektrolyse aussetzt. Fast reines Quecksilber fließt alsdann aus, und es bleibt eine aus Amalgam und Metallstaub gemischte schwammige Masse zurück, die leicht pulverisiert werden kann. Setzt man diese einer Temperatur aus, die unter dem Schmelzpunkte des Amalgames bleibt, so trennt sich das Quecksilber vom Metall, und der schwammige Rückstand kann im Mörser zerrieben werden. Geschieht die Erwärmung in einem reduzierenden Mittel, so erhält man das reine Metall, in oxydierenden Mitteln treten statt dessen Sauerstoffverbindungen auf. Namentlich läßt sich auf diese Weise Eisenoxyd rasch herstellen. (L'Électricien *1903.* **26**, 296.) *d*

Die elektrolytische Fällung von Nickel aus Phosphatlösungen.

Von Walter T. Taggart.

Die befolgte Methode bestand darin, daß Nickelsulfatlösungen mit wechselnden Mengen von Dinatriumphosphat vom spez. Gewichte 1,038 gefällt wurden. Der Niederschlag wurde in Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,347 gelöst, und nach der Verdünnung mit Wasser wurden die Lösungen elektrolysiert, indem man Strom und Druck verschieden abänderte. Die Fällungen wurden in Platinschalen ausgeführt, die als Kathoden dienten; als Anoden wurden flache Platinspiralen benutzt. Die Fällung war vollständig. Der Erfolg hängt in hohem Grade davon ab, daß man die Schale zudeckt und sie häufig mit Wasser abspült, um den Verlust durch Verdampfung zu ersetzen und zu verhindern, daß das Nickelphosphat sich an der Schale absetzt. Die Trennung des Nickels von Mangan, Eisen, Aluminium und Chrom gelang nicht. Chromsalze werden in Gegenwart von Dinatriumphosphat und freier Phosphorsäure durch den elektrischen Strom zu Chromaten oxydiert. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1903.* **25**, 1039.) *r*

Galvanische Zinkniederschläge auf Eisen.

Von O. Gabran.

Verf. hat 5 Elektrolyte auf ihre Brauchbarkeit geprüft und gefunden, daß sich ein solcher am besten eignet, welcher auf 6000 g Wasser 1200 g Zinksulfat und 60 g Schwefelsäure von 24° Bé. enthält. Bei Arbeiten in größeren Bädern wurde eine Stromdichte von 6 A/qdm, einer Spannung von 9—10 V. verwendet und ergab gute Resultate, wobei das elektrochemische Äquivalent etwa 0,3 mg betrug. Verf. beschreibt dann einen Apparat zum Verzinken eiserner Bootskörper, der am Boote hingeschoben wird und eine Fläche von etwa 0,8 qdm überdeckt. Die erforderliche Stromstärke betrug alsdann 65 A., und es war in 7 Sek. ein hinreichend dicker Zinküberzug zu erhalten. Dabei war für Zirkulation des Elektrolyten Sorge getragen, während der Apparat, der mittels eines weichen Gummiringes angepreßt werden kann, am Schiffskörper verschoben wird. Er dient namentlich zur Verzinkung der Niete, die bisher ohne den schützenden Überzug blieben. (Elektrotechn. Ztschr. *1903.* **24**, 937.) *d*

Der Prozeß Conley zur Fabrikation von Stahl.

Der Conley-Ofen hat die Form eines umgekehrten, unten abgestumpften Kegels, an den sich der erweiterte eigentliche Schmelzraum anschließt. Der obere Teil besitzt eine bis an den Schmelzraum reichende Scheidewand, deren unterster Teil eine Elektrode bildet. Dieser gegenüber befinden sich noch zwei Elektroden. Bei Stromdurchgang werden die herabsinkenden Materialien (Erz und Koks) auf Rotglut vorgewärmt; diese werden dann im eigentlichen Schmelzraume, welcher mit einer glockenförmigen Elektrode ausgestattet ist, reduziert. Die Herstellungskosten für 100 t Stahl werden, wie folgt, angegeben: 5000 P.S. für 1 Tag 1000 M, 30 t Koks 240 M, 200 t Erz 2800 M, Reparatur und Unterhaltung 200 M, Arbeitslohn 500 M, zusammen 4740 M, also 1 t 47,40 M. *(Die Zahlen scheinen etwas sehr niedrig.)* In einem neueren Ofen soll ein Tiegelstahl feinster Sorte resultieren, für dessen Herstellung, 24 t im Tage, folgende Kosten gegeben werden: 1250 P.S. 250 M, 12 t Eisen 1344 M, 12 t Zuschlag 768 M, Arbeit 250 M, Unterhaltung 108 M, zusammen 2720 M, also 1 t 113,33 M. Die Electric Furnace Company, welche den Prozeß ausführen will, errichtet eine Anlage von 8000 P.S. in Elisabethtown. Die Messina Electric Steel Company will in Messina eine Anlage bauen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1903.* **51**, 611.) *u*

Anzünden der Quecksilberdampflampe.

Von A. Bainville.

Während bisher die Cooper Hewitt Electric Company in New York ihre Lampen dadurch entzündete, daß sie für kurze Zeit die Spannung des sie speisenden Stromes in hohem Maße verstärkte[16]), hat sie neuerdings das Verfahren dahin abgeändert, daß sie eine kurze Zeit eine leitende Verbindung zwischen den beiden Elektroden herstellt. Dazu versieht sie das diese enthaltende Rohr mit einer Asbestpackung, die, oberhalb der Lampe angebracht, zugleich als Reflektor dient. Indem sie mittels eines Gelenkes am Halter so befestigt ist, daß vermöge des größeren Gewichtes der Quecksilberelektrode die Lampe gewöhnlich eine geneigte Lage einnimmt, braucht man nur eine unterhalb des die Eisenelektrode enthaltenden kugelförmigen Teiles befestigte Kette anzuziehen, um das Quecksilber bis zu jener hinfließen zu lassen, und kann so den Strom schließen. Läßt man dann die Kette los, so kehrt die Lampe in ihre Anfangslage zurück, das Quecksilber begibt sich an seine frühere Stelle, der Strom aber bleibt geschlossen und die Lampe dauernd leuchtend. (L'Électricien *1903.* **26**, 291.) *d*

Glühlampen mit geringer Lebensdauer.

Damit dunkel brennende Lampen sofort durch neue ersetzt werden, hat die Bryan March Co. in Marlborough (V. St.) eine neue Art von Glühlampen eingeführt, deren Helligkeit anfangs steigt, nach etwa 150 Std. wieder ihren Anfangswert erhält und während der nächsten 500 Std. auf 80 Proz. des Normalwertes zurückgeht. Da sie alsdann aber eine befriedigende Beleuchtung nicht mehr ergibt, so läßt man sie diesen Punkt nicht erreichen. Der Kohlefaden brennt vielmehr durch, wenn die Helligkeit auf 85 Proz. der normalen gesunken ist. Wie dies ermöglicht ist, wird nicht mitgeteilt. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. *1903.* **21**, 632.) *d*

Bäume und Elektrizität.

Im Massachusetts Agricultural College hat Stone Versuche über den Schaden angestellt, welchen Bäume an den Seiten der Straßen, die von elektrischen Bahnen benutzt werden, erfahren können. Sie können durch Lichtbogenbildung in Folge von Kurzschluß beschädigt werden, aber auch durch die Ableitungsströme, welche durch die Isolatoren zur Erde fließen. Es scheint, daß in dieser Hinsicht nur Gleichstrom schädlich ist, namentlich dann, wenn der positive Pol mit den Schienen in Verbindung steht. Der elektrische Widerstand lebender Bäume ist ziemlich hoch, aber für die einzelnen Schichten des Querschnittes des Stammes verschieden. Er betrug für die äußere Rinde der Ulme 192000 Ω, des Ahorns dagegen nur 29000 Ω. Der Widerstand des Bastes beider Bäume war 11300 Ω bezw. 18000 Ω, der des Cambiums 10698 Ω bezw. 138000 Ω, der des Ulmenholzes 98700 Ω. Die Messungen wurden im Juni angestellt. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. *1903.* **21**, 621.) *d*

Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd. Von F. Richarz. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 75.)

Nachtrag zu meiner Arbeit: „Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung". Von M. E. Heiberg. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 80.)

Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteter Elemente des Kalomelelementtypus. Von J. N. Brönsted. (Ztschr. anorg. Chem. *1903.* **37**, 158.)

Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse von Alkalichloriden. I. Elementare Theorie der Diaphragmen-Elektrolyseure. Von Ph. A. Guye. (Journ. chim. phys. *1903.* **1**, 121.)

Vorrichtungen zur Elektrolyse des Wassers. Von L. Tiersot. Beschreibung des Apparates von Siemens & Halske. (Elektrochem. Ztschr. *1903.* **10**, 183.)

Elektrische Bleiche nach dem Verfahren Haas und Dr. Oettel. (Elektrochem. Ztschr. *1903.* **10**, 187.)

[16]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 348.

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuß in Cöthen (Anhalt).