

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 26. Dezember 1903.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 103.)

No. 23. 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).

2. Anorganische Chemie.

Beitrag zum Studium der Quecksilberoxycyanide.

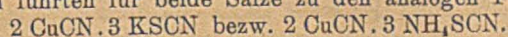
Von Richard.

Verf. hat mehrere Handelspräparate, die Quecksilberoxycyanid sein sollten, analysiert. Nach den erhaltenen Resultaten hält sich aber Verf. für berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß die meisten, wenn nicht alle als Quecksilberoxycyanid verkauften Präparate vollständig oder fast vollständig aus Quecksilbercyanid bestehen. Er hat daher versucht, Verbindungen darzustellen, welche wirklich der Bezeichnung Oxycyanid entsprechen. Er hat 3 Std. lang am Rückflußkühler 100 g Quecksilbercyanid, 70 g gelbes Quecksilberoxyd und 2000 ccm destilliertes Wasser gekocht. Es blieb gelbes Quecksilberoxyd als Überschuß zurück. Nach dem Abkühlen der kochend filtrierten klaren und farblosen Lösung setzte sich ein weißes Produkt ab, das dem bloßen Auge amorph, unter dem Mikroskop aber deutlich kristallisiert erschien. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure entsprach der Cyangehalt sehr annähernd der Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{HgO}$ (gef. 11,076 Proz., ber. 11,111 Proz.). Diese äquimolekulare Verbindung scheint ziemlich unbeständig zu sein, wenigstens bei Temperaturen über 80° . Das Quecksilberoxycyanid ist in Wasser und in Alkohol weniger löslich als das Quecksilbercyanid. Kali- und Natronlauge färben es nicht. Konzentriertes Ammoniak aber, welches Quecksilbercyanid leicht löst, läßt beim Quecksilberoxycyanid einen gelben Niederschlag zurück, in dem eine große Menge von gelbem Quecksilberoxyd vorhanden ist. Die Mutterlauge von den Oxycyanidkristallen ergaben beim Konzentrieren Produkte, welche bei der Titration für Cyan niedrigere Werte als 20,635 g auf 100 g, entsprechend der Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2$, ergaben, aber höhere als 11,111 g, entsprechend dem Oxycyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{HgO}$. Es liegen also Zwischenprodukte vor. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 553.) γ

Über Rhodancyanide des Kupfers.

Von Hermann Großmann.

Von Rhodancyaniden des Kupfers ist bisher nur die Verbindung $\text{CuCN} \cdot 2\text{KCN} \cdot \text{KCN} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden. Sie entsteht neben den Doppelcyanuren $2\text{CuCN} \cdot \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCN} \cdot \text{KCN}$ bei der Einwirkung von Kupferrhodanür auf Kaliumcyanidlösung. In erheblich besserer Ausbeute entsteht diese in farblosen Nadeln kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Verbindung, wenn man käufliches Kupfercyanür (1 Mol.) in 2 Mol. Kaliumcyanid auflöst, 1 Mol. Kaliumrhodanid hinzufügt und zur Kristallisation eindampft. Versuche, ein analoges Ammoniumsalz aus Kupfercyanür, Cyanammonium und Rhodanammonium zu erhalten, führten nicht zum Ziele, da sich Cyanammonium teilweise zersetzte. Es wurde auf diesem Wege nur die Verbindung $2\text{CuCN} \cdot 3\text{NH}_4\text{CNS}$ erhalten. Auch Versuche, eine Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{KCN} \cdot 2\text{KSCN}$ durch Lösen von Kaliumkupfercyanür $\text{CuCN} \cdot \text{KCN}$ in konzentriertem Rhodankalium zu erhalten, scheiterten, da das Doppelcyanür sich aus der Lösung unverändert beim Erkalten wieder abschied. Dagegen gelang es dem Verf., zwei neue Rhodancyanide darzustellen, die sich von der ersten Verbindung durch ihre leichte Zersetzlichkeit durch Wasser charakteristisch unterscheiden. Kupfercyanür löst sich nämlich leicht in sehr konzentrierten wässrigen Lösungen von Kalium- und Ammoniumrhodanid, während Natriumrhodanid nur geringes Lösungsvermögen besitzt. Die Lösungen lassen auf Zusatz von Wasser sofort weißes Cyanür fallen. Die Analysen führten für beide Salze zu den analogen Formeln:



(Ztschr. anorg. Chem. 1903. 37, 407.) δ

Über einige Cyanverbindungen des Vanadiums.

Von Emil Petersen.

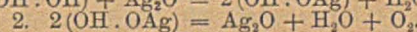
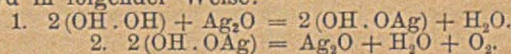
Während Vanadium in den der Vanadinsäure entsprechenden Verbindungen sich sehr nahe an Phosphor und Arsen anschließt, fand Verf.¹⁾ eine auffallende Analogie zwischen solchen Verbindungen des Vanadiums, in denen das Metall dreiwertig ist, und entsprechenden Verbindungen von Chrom, Eisen, Mangan und Aluminium. Versuche, die Verf. später angestellt hat, um Verbindungen, wie $\text{K}_3\text{V}(\text{CN})_6$ in einer solchen Lösung zu erhalten, daß sie außer diesem Salz nur solche Stoffe enthält, die

leicht löslich in Wasser waren, aber nicht durch Alkohol ausgefällt wurden, ergaben nicht das gewünschte Resultat, führten aber zur Darstellung zweier anderer Cyanverbindungen des Vanadiums, und zwar zu Kaliumpyrovanadocyanalkalium $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{KCN} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und Vanadocyanalkalium $\text{K}_4\text{V}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zur Herstellung von Vanadocyanalkalium wurde versucht, eine Lösung von Kaliummetavanadat, die mit Cyankalium versetzt wurde, durch Elektrolyse zu reduzieren. In saurer Lösung konnten die Vanadinverbindungen auf diese Weise zu solchen Verbindungen reduziert werden, die dem dreiwertigen und zweiwertigen Vanadium entsprechen. In alkalischer Lösung hörte die Reduktion bei dem vierwertigen Vanadium auf. Die Flüssigkeit wurde rotbraun gefärbt, und es entstand ein dunkelbrauner, glänzender, kristallinischer Bodensatz. Das Salz wurde mit Kaliumhydroxyd und danach mit Weingeist ausgewaschen. Es zeigte sich, daß dieser Bodensatz identisch mit dem von Berzelius erwähnten Kaliumsalz von Vanadindioxyd $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ war. Das Filtrat wurde eingedampft, und hieraus schieden sich farblose Krystalle aus. Nach dem Auswaschen mit Weingeist und Trocknen in einem kohlenstofffreien Exsikkator wurde das Salz analysiert; es enthält 35,43 Proz. K, 11,58 Proz. V, 11,78 Proz. CN, was der Formel $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{KCN} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Das Salz ist unbeständig und gibt an der Luft Cyanwasserstoff und Cyan ab. Das Vanadocyanalkalium wurde mit einigen Schwierigkeiten auf folgende Weise hergestellt. 20 g Vanadintrifluorid ($\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurden in 50 g Wasser gelöst und die dunkelgrüne Lösung mit soviel Calciumacetat versetzt, wie erforderlich war, um alles Fluor als Calciumfluorid auszufällen. Der entstandene Bodensatz wird abfiltriert, das schwarzgrüne Filtrat stellt eine konzentrierte Lösung von essigsäurem Vanadinhydroxyd dar; wird nun diese Lösung einer Cyankaliumlösung zugegeben, so entsteht eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche Farbe dem Vanadocyanalkalium zugeschrieben werden muß. Um die Vanadoverbindung darzustellen, wurde die dunkelgrüne Lösung mittels Kaliumamalgams reduziert und in einer Wasserstoffatmosphäre mit 20 g Cyankalium vermischt. Die Lösung nimmt nun eine braune Farbe an und wird aber trübe von einem grauen Bodensatz. Mittels eines besonders dazu konstruierten Apparates und unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln wurde die Flüssigkeit filtriert, um alle Sauerstoffeinwirkung auszuschließen. Im gelben Filtrate entstanden bald gelbbraune tetragonale prismatische Kristalle, die sich leicht in Wasser auflösen, in Alkohol und Äther aber unlöslich sind. Die wässrige Lösung gibt mit Lösungen von Salzen der Schwermetalle verschiedenfarbige Bodensätze, und zwar braun mit Ferrosalzen, weißgrau mit Cadmiumsalzen, rein weiß mit Kupfer-, lichtgelb mit Mangansalzen. Das feuchte Salz wird an der Luft dunkelblau gefärbt. Die Analyse des Salzes ergab 37,46 Proz. Kalium, 12,25 Proz. Vanadium, 37,36 Proz. Cyan, 12,93 Proz. Wasser. Die Analogie zwischen Vanadium und den Metallen der Eisengruppe paßt danach zugleich auf das divalente Vanadium. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1903. 5, 543.) h

Die Wirkung des Wasserstoffsperoxydes auf das Silberoxyd und -superoxyd, sowie auf das Silbercarbonat und -nitrat.

Von E. Mulder.

Die Annahme, daß Silberoxyd und Silbersperoxyd sich mit Wasserstoffsperoxyd in metallisches Silber, Sauerstoff und Wasser umsetzen, ist nach den eingehenden Untersuchungen des Verf. nicht zutreffend, vielmehr wirken die Silberoxyde bei dieser Reaktion nur katalytisch. Läßt man Wasserstoffsperoxyd auf Silbercarbonat einwirken, so wird das letztere nur zum geringen Teil in Silberoxyd und Kohlensäure zerlegt. Man kann sich das Wasserstoffsperoxyd als eine Säure denken, deren eine OH-Gruppe die Rolle des Säurerestes spielt. Diese Säure reagiert mit Silberoxyd in folgender Weise:



Die Umsetzung des Silbercarbonates läßt sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:



Wird Silbernitrat und Silbersperoxydnitrat mit Wasserstoffsperoxyd versetzt, so tritt nur eine schwache Reaktion ohne Veränderung des Gewichtes der angewandten Silbersalze ein. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 388.) st

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 1889. 40, 44.

Eine neue Reaktion auf Silbersuperoxyd.

Von E. Mulder.

Ein ausgezeichnetes Reagens auf Silbersuperoxyd (Ag_2O_2) ist Diphenylamin. Setzt man einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure (0,1 g : 10 g) eine Lösung von Silbersuperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so tritt eine blaue Färbung ein, welche nach einiger Zeit grün und hierauf braun wird. Durch Wasser wird die Reaktion zerstört. Sehr lange hält die blaue Farbe an, wenn man der Mischung etwa 5 g rauchende Schwefelsäure hinzufügt. Um eine deutliche Reaktion zu erhalten, muß etwa 1 g der Diphenylaminlösung angewendet werden. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 401.) *st*

Über die Oxydierbarkeit des Platins. Von Lothar Wöhler. Über diese interessante Arbeit sind bereits Mitteilungen in der „Chemiker-Zeitung“¹⁾ gemacht worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3475.)

3. Organische Chemie.**Zur Kenntnis der Zitronensäure.**

Von Jul. Meyer.

Die Zitronensäure kristallisiert gewöhnlich mit 1 Mol. Wasser. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 100° . Erwärmt man sie jedoch langsam, so wird sie bei etwa 130° wasserfrei und schmilzt dann glatt bei 153° . Die einmal entwässerte Zitronensäure kristallisiert nun aus ihren Lösungen wiederum stets wasserfrei aus, und infolgedessen ist von Buchner und Witter behauptet worden, daß zwischen den Lösungen der wasserhaltigen und der wasserfreien Zitronensäure ein Unterschied bestände. Verf. hat nun die spezifischen Gewichte und elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Lösungen beider Säuren gemessen und kommt zu dem Schlusse, daß man gleich konzentrierte Lösungen der wasserhaltigen und der wasserfreien Zitronensäure als durchaus identisch betrachten müsse. Das Auftreten der beiden Modifikationen dürfte folgendermaßen erklärt werden: Beim Eindampfen einer beliebigen Zitronensäurelösung wird sich zuerst die labile Form abscheiden, und das scheint bei höherer Temperatur die wasserhaltige Modifikation zu sein. Eine Bestimmung der unbeständigeren Form durch Löslichkeitsversuche ist dem Verf. infolge der außerordentlich großen Löslichkeit nicht gelungen. Durch Impfen mit einer Spur der wasserhaltigen Säure wird man demnach stets aus einer derartigen Lösung wiederum wasserhaltige Zitronensäure gewinnen. Daß die wasserfreie Form meistens wieder wasserfrei aus ihren Lösungen kristallisiert, führt Verf. auf die Schwierigkeit zurück, beim Eindampfen dieser Lösung die Bildung jeder Spur dieser Form am Rande durch Überhitzung usw. zu vermeiden, so daß also eine unbeabsichtigte Impfung vor sich geht. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3599.) β

Reaktionen von Mercuriacetat gegenüber Terpenen und Verbindungen, die die Gruppe C_3H_5 enthalten. II.

Von L. Balbiano und V. Paolini.

Ihre Untersuchungen über die Oxydationen mit Mercuriacetat²⁾ haben die Verf. fortgesetzt. Die aus *l*-Pinen erhaltene Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ist als ein Hydroxyderivat des Δ^6 -Menthen-2-ons anzusehen und als Δ^6 -(6)-Oxymenthen-2-on zu bezeichnen. Auf Veranlassung der Verf. führte G. Vespignani die Oxydation in gleicher Weise mit einer Probe *d*-Pinen aus russischem Terpentinöl aus. Auch dieses gab dasselbe inaktive Δ^6 -(6)-Oxymenthen-2-on. Dies beweist, daß die von Mercuriacetat ausgeübte Reaktion gleichzeitig bei beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen erfolgt, welche die Formel von Wagner und von Baeyer für das Pinen voraussetzt. — Camphen gab mit Mercuriacetat eine in glänzenden, weißen, geruchlosen Blättchen vom Schmp. $188 - 189^\circ$ kristallisierende Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Damit dürfte das Vorhandensein einer Äthylenbindung in der Camphenmolekel bewiesen sein. — Das wichtigste Ergebnis erhielten die Verf., als sie die Einwirkung des Mercuriacetates auf Naturprodukte studierten, die das Radikal C_3H_5 enthielten, denn sie konnten in dieser Reaktion ein Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden Gruppen „Allyl“ und „Propenyl“ finden. Die gesättigte wässrige Lösung von Mercuriacetat übt nämlich eine oxydierende Wirkung auf die Propenylverbindung $\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ aus und wird dabei zu Mercurioacetat reduziert, dagegen liefert es mit Allylverbindungen $\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$ quecksilberhaltige Additionsprodukte. Das Mercuriacetat kann daher zur deutlichen Unterscheidung der beiden C_3H_5 -Gruppen dienen. Die Verf. besprechen weiter eingehend das Verhalten von Safrol und Isosafrol, Methylchavicol, Methyl Eugenol und Methylisoeugenol, endlich Apiol und Isoapiol gegen Mercuriacetat. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3575.) β

Über die Anlagerung von Mercaptanen an Nitrile.

Von W. Autenrieth und A. Brüning.

A. Pinner und Fr. Klein hatten gefunden, daß beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Äquivalente von Benzotrinitril und Amylmercaptan das salzsaure Salz des Benzimidothioamyläthers

gebildet wird. Die Verf. haben nun untersucht, ob die von jenen Forschern für das Benzotrinitril aufgefundene Additionsreaktion auch allgemein gültig ist. Sie haben auf Thiophenol-, Äthylen- und *o*-Xylylen-sulfhydrat verschiedene Mono- und Dinitrile einwirken lassen. Aus den hierbei erhaltenen Resultaten geht hervor, daß die von Pinner und Klein in dem Falle beobachtete Reaktion zwischen Nitrilen und Mercaptanen allgemein gültig ist; sie kann daher den schon längst bekannten Additionsreaktionen der Nitrile an die Seite gestellt werden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3464.) β

Identität der Larixinsäure Stenhouses mit Maltol.

Von A. Peratoner und A. Tamburello.

Stenhouse hat 1861 aus Lärchenrinde durch Ausziehen mit warmem Wasser und darauf folgende Destillation der wässrigen Lösung eine kristallisierte Substanz von phenolartigem Charakter erhalten, welcher er den Namen Larixinsäure oder Larixin und nach den Analysen die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ beilegte. Die Verf. weisen nun nach, daß diese Larixinsäure vollkommen identisch ist mit Maltol. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3407.) β

Zur Kenntnis des Solanins.

Von S. Zeisel und J. Wittmann.

Die Arbeit von A. Hilger und W. Merckens³⁾ gibt den Verf. zu verschiedenen Berichtigungen Veranlassung. Zunächst stellen sie, im Gegensatz zu den genannten Autoren, fest, daß Solanin beim Kochen mit 2-proz. Schwefelsäure keinen Krotonaldehyd liefert. Weiter weisen sie die Angabe von Hilger und Merckens zurück, daß das Solanin bei seiner Spaltung als einzige Zuckerart kristallisierbare Dextrose liefert; der Solaninzucker enthält vielmehr neben dieser auch Rhamnose und ein drittes, noch nicht genauer untersuchtes Kohlenhydrat. Die Verf. haben die Rhamnose auch im kristallisierten Zustande gewonnen, doch ist es ihnen nicht gelungen, aus dem Solaninzucker kristallisierte Dextrose zu erhalten. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3554.) β

Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. 1. Mitteilung. Von Roland Scholl. 2. Mitteilung. Von Roland Scholl und Hans Berblinger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3410, 3427.)

Studien über die Phenoläther (III. und IV. Mitteilung.) Von H. Thoms. Hierüber ist bereits in der „Chemiker-Zeitung“⁴⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3446, 3451.)

Über die Konstitution einiger Derivate des Santonins; Entgegnung an L. Francesconi. Von E. Wedekind. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3461.)

Zur Kenntnis des *m*-Azoxybenzaldehyds und seiner Analogen. Von Alfred Human und Hugo Weil. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3469.)

Über Benznorcaradiencarbonsäure. Von Eduard Buchner und Stephan Hediger. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3502.)

Diazoessigester und Toluol. Von Eduard Buchner und Leon Feldmann. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3509.)

Über eine neue gefärbte Klasse von Dithiourethanen. Von J. von Braun. Hierüber ist schon in der „Chemiker-Zeitung“⁵⁾ berichtet worden. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3520.)

Über die Addition von Säuren an α,β -ungesättigte Ketone. Von D. Vorländer und M. Hayakawa. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3528.)

Über das Chrysean. (III. Mitteilung.) Von Gustaf Hellsing. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3546.)

Über ein *o*-Kresyldiphenylcarbinol und sein chinoides Anhydrid. Von A. Bistrzycki und B. Zurbriggen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3558.)

Ergänzungen zu der vorstehenden Abhandlung, sowie zu unseren Arbeiten über das *p*-Oxytriphenylcarbinol. Von A. Bistrzycki und C. Herbst. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3565.)

4. Analytische Chemie.**Titerstellung****der Alkalien (Kali- und Natronlauge) mittels Kaliumbichromates.**

Von A. Stepanow.

Verf. ist der Meinung, daß der von Richter gemachte Vorschlag, zur Titerstellung von Alkalien Kaliumbichromat zu verwenden, unberechtigterweise in Vergessenheit geraten oder wenigstens nicht in Aufnahme gekommen ist. Er weist nach, daß die Fehler bei der Titerstellung von Alkali gegenüber Oxalsäure und Salzsäure so gering sind — 0,0751, 0,016, 0,1753 Proz. —, daß sie wegen der Bequemlichkeit, sich chemisch reines Kaliumbichromat zu beschaffen, vernachlässigt werden können. Weiter macht Verf. den Vorschlag, Alkalien, Kali und Natron, statt mit Säuren mit Bichromat zu titrieren, da die Einstellung einer Säure schwieriger sei und der Farbenumschlag des bei ersterer Methode als Indikator verwendeten Phenolphthaleins scharf ist. Als Beleg werden Zahlen angeführt, die Salzsäure gegenüber eine Differenz von — 0,1217 bis 0,14 Proz. aufweisen. (Farmazef 1903. 11, 1341.) *a*

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 312.⁴⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 939.⁵⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 950.¹⁾ Chem.-Ztg. 1903. 27, 530, 1194. ²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 295.

Untersuchungen über die genaue Bestimmung des Schwefels in Pflanzensubstanzen und anderen organischen Stoffen.

Von W. E. Barlow, mitgeteilt von B. Tollens.

Wenn man die Pflanzenstoffe ohne weitere Zusätze glüht oder die entstehenden Dämpfe, ohne die darin enthaltenen Schwefelsäuren zu binden, in die Luft entläßt, so ist ein Verlust an Schwefel oder Schwefelsäure ganz unvermeidlich. Verf. hat die Berthelot- und Andrésche Methode geprüft und Senfsamen und viele andere Stoffe in Schiffchen im Rohre aus böhmischem Glase im Sauerstoffstrome erhitzt und die Dämpfe über eine Schicht kohlen-sauren Natriums geleitet und Zahlen erhalten, die viel höher als die mit anderen Methoden gewonnenen waren. Nach verschiedenen Versuchen wurde folgender Apparat konstruiert: Ein Rohr aus böhmischem, schwer schmelzbarem Glase von gegen 70 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser ist an einem Ende ausgezogen und nach unten gebogen. Ungefähr 30 cm von diesem Ende entfernt ist eine böhmische Röhre von 6—7 mm Durchmesser seitlich angeschmolzen; der Teil der weiteren Röhre zwischen dem angeschmolzenen und dem ausgezogenen Ende enthält kohlen-saures Natrium oder „Soda-Quarz“ (s. u.), der Teil zwischen der seitlichen Röhre und dem nicht ausgezogenen Ende dient zur Aufnahme des oder der Porzellanschiffchen mit der zu verbrennenden Substanz. Durch den dieses Ende des Rohres schließenden Kork und über die zu verbrennende Substanz kann man nach Belieben Kohlen-säure oder Sauerstoff leiten; in das enge, an die Mitte des Hauptrohres gelötete Rohr wird ebenfalls Sauerstoff geleitet, und passende Verzweigungsröhren samt Schraubenquetschhähnen erlauben, den Sauerstoff nach Belieben dorthin zu leiten, wo man ihn braucht. Eingeschaltete kleine Kugelhöhren mit etwas Wasser zeigen die Schnelligkeit der Gasströme an. In Berührung mit dem erhitzten Natriumcarbonat oder dem Soda-Quarz und der davor befindlichen Platinspirale findet die Verbrennung der Dämpfe vollständig statt. Zur Absorption der Schwefelsäure wurde die ausgezogene, nach unten gebogene Spitze des Verbrennungsrohres mit 2 mit bromhaltiger Salzsäure gefüllten Peligotschen Röhren verbunden; es wurde hierdurch zwar vollständige Absorption der Schwefelsäuren erreicht, aber doch der Übelstand bemerkt, daß das Passieren der Dämpfe stoßweise geschieht. Verf. ist daher zur Berthelotschen Methode der Absorption der verflüchtigten Schwefelsäure im Verbrennungsrohre selbst mittels erhitzten Natriumcarbonates zurückgekehrt, hat aber die Menge des Natriumcarbonates möglichst zu vermindern gesucht; reiner Bergkristall, welcher zu Stückchen von 1—2 mm Größe zerstoßen war, wurde mit 3—4 g reinem Natriumcarbonat und etwas Wasser in einer Schale gemischt und das Gemenge unter Umrühren über einer Spirituslampe eingetrocknet. Von diesem „Soda-Quarz“ wird eine Schicht von 10—12 cm eingebracht; diese Schicht wird an einer Seite durch ein rundes Platinsiebchen, an der anderen, den Dämpfen zugewandten Seite durch einen längeren, spiralig gebogenen Platindraht zusammengehalten. Diese Methode ist zurzeit die beste Methode zur genauen Bestimmung des Schwefels in allen organischen Substanzen. Sobald das Rohr mit Soda-Quarz beschickt ist, legt man es in den Verbrennungs-Ofen, schiebt das oder die Schiffchen mit der gewogenen Substanz ein und verschließt mit dem Korke, durch welchen die Zuleitungsröhre für Kohlen-säure und Sauerstoff geht. Nun wird, während ein langsamer Strom von Kohlen-säure in das Rohr eintritt, der Soda-Quarz in der Seite, welche der Substanz zugewandt ist, zu sehr gelindem Glühen erhitzt, die anderen Teile noch weniger, und man beginnt dann mit dem Erhitzen der Substanz. Sobald das Erscheinen von Dämpfen beginnt, öffnet man den Quetschhahn, welcher den Eintritt von Sauerstoff in das seitliche Rohr erlaubt, und man sieht, daß die Dämpfe augenblicklich verschwinden, sobald sie in den heißen Teil der Röhre und in Kontakt mit dem Sauerstoff und der Platinspirale kommen. Es erscheint dann eine Flamme, die, falls genügend Sauerstoff eintritt, an der Seite der Substanz bleibt, und keine Spur von teerigen oder kohligen Teilchen tritt auf, oder diese werden, falls bei ungenügender Sauerstoffzufuhr einmal Dämpfe und Bräunung auftreten oder gar das Rohr oder der Soda-Quarz sich schwarz färben sollten, sobald man den Sauerstoff-Quetschhahn etwas mehr öffnet, sofort vernichtet. Ist die Substanz ganz verkohlt, so daß keine Dämpfe mehr erscheinen, so öffnet man langsam den Hahn, welcher den Sauerstoff über die Substanz selbst leitet, worauf man letztere erglühen sieht, die Kohle schnell verbrennt und die Asche im Schiffchen hinterbleibt. Die ganze Operation ist in 20—30 Minuten beendet, und sie ist sehr leicht zu leiten. Der Soda-Quarz hält jede Spur Schwefelsäure zurück. Nach beendeter Verbrennung wird das Schiffchen mit der darin befindlichen Asche herausgezogen und dann der Soda-Quarz samt den Platindrähten und -siebchen in eine Porzellanschale gebracht. Das Rohr wird gut ausgespült, das Waschwasser zu dem Soda-Quarz gebracht; letzterer wird unter einer aufgelegten Uhrschale mit Wasser und verdünnter Salzsäure übergossen. Auf der Spirituslampe wird die Masse eingetrocknet, dann auf 110° erhitzt, mit Salzsäure angerührt und mit Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird dann mit Chlorbaryum gefällt. Auf diese Weise erhält man den flüchtigen Schwefel oder die flüchtige Schwefelsäure; beim Lösen oder Extrahieren der Asche erhält man auf gleiche Weise die nicht

flüchtige Schwefelsäure. Verf. hat eine Reihe von Substanzen nach 9 verschiedenen Methoden untersucht und gefunden, daß alle anderen weniger sichere Zahlen gegeben haben als die eben beschriebene, von Barlow-Tollens modifizierte Berthelotsche Methode. Zum Schluß wird noch über die Darstellung der angewandten Protein-stoffe und über die Bestimmung der in Stein- und Braunkohlen fertig enthaltenen Schwefelsäure berichtet. (Journ. Landw. 1903. 26, 289.)

Quantitative Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums.

Von C. Montemartini und G. Mattucci.

Es ergibt sich aus der Untersuchung der Verf., daß Rubidium wie Cäsium aus ihren Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Salzsäure- oder Essigsäurelösungen auch bei Anwesenheit vieler anderer Metalle quantitativ durch Natrium-Kobaltnitrit niedergeschlagen werden, sie können später in Perchlorate verwandelt und als solche gewogen werden. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 2. Vol., 189.)

Verhalten einiger Platinamalgame gegen Salpetersäure.

Von N. Tarugi.

Das von P. Jannasch und später von Knoevenagel und Ebber für die quantitative Bestimmung der Metalle benutzte Reduktionsvermögen einer Mischung von Hydrazinsulfat und Natriumhydroxyd gab dem Verf. Veranlassung, zu untersuchen, ob Platin und Quecksilber, nachdem sie aus einer Mischung der entsprechenden Chloride mittels des genannten Hydrazins niedergeschlagen worden sind, ihr Verhalten gegen die Lösungsmittel beibehalten. Es ergab sich, daß das mit Quecksilber niedergeschlagene und amalgamierte Platin sich in kochender Salpetersäure in um so größerer Menge löst, je größer das Verhältnis des Quecksilbersalzes zu dem des Platins ist. Bei dem Verhältnis $\frac{\text{Quecksilber}}{\text{Platin}} = \frac{95,35}{4,64}$ war die Menge des von Salpetersäure gelösten Platins 99,94 Proz. Sinkt das Verhältnis zu dem Werte $\frac{9,30}{90,69}$, dann lösen sich nur 4,7 Proz. des vorhandenen Platins. Es scheint daher, daß das in Salpetersäure lösliche Quecksilber seine Löslichkeit auch dem Platin mitteilt. Andererseits vermindert sich bei dem Wachsen des Verhältnisses $\frac{\text{Platin}}{\text{Quecksilber}}$ die Löslichkeit des Quecksilbers in Salpetersäure. Ist dieses Verhältnis z. B. $\frac{8,88}{91,11}$, $\frac{49,36}{50,63}$, $\frac{82,97}{17,02}$, so sind die von der Salpetersäure nicht angegriffenen Mengen des Quecksilbers 1 bzw. 22,50 und 99,5 Proz. Die daher von Knoevenagel und Ebber für die Bestimmung dieser Metalle vorgeschlagene Methode ist fehlerhaft. (Gazz. chim. ital. 1903. 33, 2. Vol., 171.)

Prüfung der verschiedenen Methoden der Bestimmung von Ferrocyaniden.

Von J. E. Clennell.

Verf. unternahm die Versuche, um ein praktisches Verfahren zu finden für die Bestimmung der Ferrocyanide, die sich in der Praxis der Cyanidlaugerei bilden. Er prüfte folgende Methoden: 1. Titration des Eisens nach Zerstörung des Cyanides mit Säuren, a) ohne das Eisen zu fällen, b) durch Fällung des Eisens. 2. Titration mit Permanganat, a) indem die zu untersuchende Lösung in gemessenes Permanganat fließt (Bettels Methode), b) durch Bestimmung des Permanganates mit Jodkalium und Thiosulfat. 3. Fällung als Berliner Blau, Titration des sauren Filtrates, a) mit Permanganat (Erlenmeyer), b) mit Kupfersulfat (Knublauch). 4. Direkte Titration mit Kupfersulfat (Bohlig). 5. Überführung in Ferricyanid und Titration des letzteren mit Kupfersulfat, a) durch Umwandlung mit Chloralkali (Hurter), b) durch Permanganat. 6. Titration mit Zinksulfatlösung (Müller). 7. Titration mit Alkali (Green). Verf. kommt zu dem Schlusse, daß die Methode 1 b, Fällung des Eisens mit Ammoniak, mit großer Schärfe ausführbar ist; für den praktischen Gebrauch, d. h. für schnelle, annähernd richtige Resultate zieht er die Hurtersche Methode (5 a) vor, nur ist dabei zu beachten, daß es absolut notwendig ist, die zur Titration zu benutzende Kupfersulfatlösung vorher nicht auf reines Ferrocyanid einzustellen, sondern auf eine Lösung, welche dieselben Verunreinigungen in fast derselben Menge enthält wie die zu untersuchende Lösung. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 698.)

Harnsäurebestimmung im Harn.

Von F. Eschbaum.

Verf. hat eine Reihe von Methoden nachgeprüft. Sehr exakt erwies sich die Salkowskische, diese wird jedoch für den praktischen Gebrauch überholt durch die Hopkinssche, die viel einfacher ist und ebenso genaue Werte liefert. Für die Praxis empfiehlt Verf. folgende Ausführung: Man versetzt 100 ccm Harn in einem Erlenmeyerkölbchen mit 30 g Salmiak, verschließt mit einem Korkstopfen und setzt unter häufigem Umschütteln in warmes Wasser von nicht über 44°. Sobald sich der Salmiak gelöst hat, beginnt die Ausscheidung des Ammoniumurates, welches nach 2 Std. abfiltriert und zwei- bis dreimal mit einer kalt gesättigten Salmiaklösung gewaschen wird. Dann wird das Filter durchstoßen, der Niederschlag mit heißem Wasser in ein etwa 1,5 g 25-proz. Salzsäure enthaltendes Schälchen gebracht und im Wasserbade

auf etwa 10—15 ccm eingedampft. Die ausgeschiedene Harnsäure bringt man nach dem Erkalten nach mehreren Stunden auf ein kleines (4—5 cm Durchmesser), getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat durch Salpetersäure und Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, trocknet bei 105—110° und wägt. Zu der erhaltenen Gewichtszahl addiert man 1 mg für 15 ccm der Flüssigkeit, aus welcher die Harnsäure durch Salzsäure abgeschieden wurde. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 420.) *s*

Harnzuckerbestimmung nach Behrendt.

Von F. Goldmann.

Verf. hat die jüngst⁶⁾ von Behrendt veröffentlichte volumetrische Methode der Harnzuckerbestimmung einer eingehenden kritischen Prüfung unterzogen. Das betreffende Verfahren erwies sich als unzuverlässig und unbrauchbar. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 438.) *s*

Bestimmung von Saccharose, Raffinose, Invertzucker und Traubenzucker nebeneinander.

Von Grzybowski.

Zu dieser Bestimmung, die für gewisse Produkte der Fabrikation von Wert sein soll, in denen ein Teil der Fructose zerstört ist, also die Glykose überwiegt, empfiehlt Verf. folgende Methode: 1. 50 ccm der wie üblich hergestellten Lösung werden mit 3 g Barythydrat 10 Min. im Wasserbade auf 90° erwärmt, wobei Glykose und Invertzucker völlig und Saccharose teilweise zerstört werden, ohne daß merkliche Mengen optisch aktiver Stoffe entstehen; man versetzt mit Natriumsulfat oder Kaliumsulfid, klärt mit einigen Tropfen Bleiessig, polarisiert und berechnet nach bekannten Regeln die Raffinose R; 2. bringt man von der ursprünglichen und der Inversions-Polarisation die R entsprechenden Beträge in Abzug, so ergeben die Reste die Saccharose S; 3. die ursprüngliche Polarisation, abzüglich der R und S entsprechenden, rührt von jener Menge Traubenzucker her, die mehr vorhanden ist, als einem optisch inaktiven Gemische von Traubenzucker und Invertzucker (1:2,5685) entspricht. Man berechnet sie auf Traubenzucker T, bestimmt die Gesamtmenge des durch Traubenzucker + Invertzucker reduzierten Kupfers, zieht von dieser die Menge ab, die T entspricht, und verteilt den Rest nach dem Verhältnisse 1:2,47 (also unter Berücksichtigung des verschiedenen Reduktionsvermögens) auf Traubenzucker T' und Invertzucker I; T und T' sind zu summieren. (D. Zuckerind. 1903. 28, 1929.)

Verf. führt als Beispiel die Analyse eines Gemisches gewogener Mengen der 4 Bestandteile an, wobei alles auf Zehntel Prozente genau stimmt, was insofern wundernehmen darf, als die Voraussetzung, daß sich die verschiedenen Zucker betreffs Drehungs- und Reduktionsvermögen nicht beeinflussen, tatsächlich bekanntermaßen nicht zutrifft. Aber selbst wenn die Methode für reine Zucker stimmt, so hat sie doch nur wenig Wert für Fabriksprodukte, weil eine teilweise Zerstörung des Invertzuckers in dem Sinne, daß nur Glykose übrig bleibt, aber kein anderes optisch aktives und reduzierendes Abbauprodukt, äußerst unwahrscheinlich ist. — Daß reine Saccharose durch Baryt unter den angegebenen Umständen teilweise zerstört werden soll, ist entschieden irrtümlich; fand eine Zerstörung statt, so war der benutzte Zucker nicht rein. *λ*

Bestimmung von Saccharose, Glykose und Fructose nebeneinander.

Von Buisson.

Verf. beschreibt eine Methode, die (wie die schon längst bekannten) auf Berechnung der drei Bestandteile aus der ursprünglichen und der Inversions-Polarisation, sowie aus dem Reduktionsvermögen der Lösung beruht; jedoch setzt er zum Teile andere Grundwerte ein, z. B. als spezifische Rotation der Fructose $\alpha_D = -108^\circ 54'$. Ähnliche Resultate wie seine Methode soll eine neue von Villiers geben, der die Inversion bei 100° binnen 5 Min. mit 5 Proz. einer Salzsäure bewirkt, die 20 mal schwächer ist als die Clerget'sche (wobei die Flüssigkeit erst durch tropfenweisen Säurezusatz eben sauer zu machen ist); die Drehung der Fructose berechnet Villiers aus der Formel $\alpha_D = -(103,4 - 0,56 t + 0,108 p)$. (Bull. Ass. Chim. 1903. 21, 499.) *λ*

Eine Reaktion des Kryogenins.

Von G. Patein.

Verf. beschreibt eine Verbindung, die sich aus Kryogenin (*m*-Benzamidosemicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN} \cdot \text{NH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2)$) und Formaldehyd bildet. Man löst 1 g Kryogenin in der kleinstmöglichen Menge 90-grad. Alkohol, gibt ungefähr 1 ccm 40-proz. Formollösung hinzu und verdünnt mit Wasser. Sodann werden 2—3 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt und geschüttelt. Augenblicklich trübt sich die Flüssigkeit, und in wenigen Minuten ist alles Kryogenin als weißes Pulver ausgefallen, das man auf einem Filter sammelt und mit Wasser auswäscht. Die Reaktion ist quantitativ und könnte zur Bestimmung des Kryogenins dienen, welches in einer wässrigen Lösung enthalten ist. (Répert. Pharm. 1903. 3. Sér. 15, 530.) *γ*

Der Jones'sche Probenehmer. Von Ph. Argall. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 729.)

Über den Nachweis von Eiweiß in Harnen. Von Em. Dufau. (Répert. Pharm. 1903. 3. Sér. 15, 531.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Nachweis von Saccharin.

Von J. Nordenskjöld.

Verf. gibt folgendes Verfahren an, um Saccharin im Biere nachzuweisen. Das Bier wird mit grobem Sande eingedampft und dann 1—2 ccm 30-proz. Phosphorsäure zugegeben, um das Saccharin frei zu machen, indem dieser Stoff gewöhnlich als Natriumsalz verwendet wird. Gleichzeitig werden einige Kristalle von Kupferacetat zugegeben, um das Hopfenharz auszufällen. Wenn die Masse ziemlich eingedampft ist, wird sie mit einem Gemische gleicher Teile Äther und Petroleumäther behandelt, bis das Gemisch dickflüssig wird, und dann wird es in einen 300 ccm-Kolben gebracht und hier mit noch 100—200 ccm der Äthermischung vermischt, wonach die ganze Masse 2—3 Std. auf einem Wasserbade erhitzt wird unter häufigem Schütteln. Die klare Ätherschicht wird abgossen und der Rückstand mit Äther nachgespült. Die ganze Flüssigkeit wird nun durch Glaswolle filtriert und dann destilliert, bis der Rückstand nur 5 ccm ausmacht. Dieser Rest wird in eine Platinschale gebracht und zur Trockne eingedampft, und 2 Tropfen 10-proz. Sodalösung werden zugegeben. Schmeckt die Masse stark süß, so wird sie aufs neue getrocknet und mit einem schwefel-freien Gemisch aus Soda und Salpeter behandelt. Diese Masse wird geschmolzen und danach in Wasser gelöst. Wird nun diese Lösung durch Baryumchlorid gefällt, so war das Bier mit Saccharin versetzt worden, und man erhält mindestens 75 Proz. des beigemischten Saccharins als Baryumsalz ausgefällt. (Svensk Teknisk Tidsskrift 1903. 33, 101.) *h*

Moskauer Kunstbutter.

Die Butterfälschungen in Moskau sind stets sehr im Schwunge gewesen, und die Kunstbutter wurde als Naturbutter in verschiedenen Sorten, je nach dem Mischungsverhältnis von Kuhbutter, Margarine und tierischem Fett, zu allen möglichen Preisen in den Handel gebracht. Die Margarine ist jetzt aber ein zu teures Produkt geworden, und man bedient sich billigerer vegetabilischer Öle. Die Verfälschungen kommen als „Moskauer Perepusk“ in großen Mengen in Moskau und auch in St. Petersburg in den Handel und sollen in den Milchhandlungen, Bäckereien usw. verbraucht werden. Nach Mitteilung von J. J. Petrov werden diese Buttersorten nach drei Rezepten hergestellt:

	I.	II.	III.
Geschmolzene Kuhbutter	150	100	50
Tierisches Fett	80	100	150
Sonnenblumenöl	40	80	80
Kokosöl	30	20	20

Es enthält demnach die I. Sorte die Hälfte, die II. $\frac{1}{3}$ und die III. Sorte $\frac{1}{6}$ Kuhbutter. Bei Preisen von 9, 8 und 7 Rbl. für 1 Pud verdienen die Fabrikanten noch 30 Proz. Die Mischung der Bestandteile dieser Buttersorten ist eine so gute, die künstliche Färbung eine so natürliche, und auch die Struktur ist eine so körnige, daß die Fälschungen von echter Butter schwer zu unterscheiden sind. Da auch die Säurezahl der reinen Butter entspricht, so ist der Nachweis der Fälschung durch analytische Bestimmungen sehr erschwert. (Rigasche Ind.-Ztg. 1903. 29, 258.) *a*

Über die Verwendung von Phenolphthalin zum Nachweise einer Erhitzung der Milch.

Von Utz.

Phenolphthalin wurde bereits von Kastle und Shedd als Reagens auf Oxydasen verwendet; nach Meyer kann die alkalische Phenolphthalinlösung genau wie Guajaktinktur verwendet werden, dabei kann diese wegen ihrer großen Beständigkeit länger aufbewahrt werden. Verf. hat daher untersucht, ob die alkalische Phenolphthalinlösung zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch zu verwenden sei. Verwendet wurde eine nicht zu verdünnte Lösung von Phenolphthalin, die mit Natronlauge alkalisch gemacht worden war, sowie eine 1-proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Wie sich herausstellte, ist es nicht unbedingt erforderlich, eine stark verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden, wie bei anderen Reagentien, da die alkalische Lösung von Phenolphthalin weder mit 0,1-proz. Wasserstoffsuperoxyd, noch mit 30-proz. in der Kälte eine Reaktion gibt. Erwärmt man dagegen das Reaktionsgemisch auf 40—45° C., so tritt eine schöne karmoisinrote Färbung ein, die jedoch beim Erkalten wieder verschwindet. Diese Erscheinung kann beliebig hervorgerufen werden. Rohe, unerhitzte Milch gibt, mit dem Reagens geschüttelt, in der Kälte keine Reaktion. Erwärmt man aber das Gemisch, so tritt eine prachtvolle Reaktion ein. Bei erhitzter Milch, ebenso auch bei Gemischen von roher und erhitzter Milch tritt die gleiche Reaktion ein, da ja das Reaktionsgemisch allein schon beim Erwärmen eine, wenn auch beim Erkalten wieder verschwindende, Reaktion gibt. Mit Milch bleiben jedoch die entstandenen Färbungen bestehen. Das Phenolphthalin eignet sich demnach, so gute Dienste es sonst beim Nachweise von Oxydasen leistet, als Reagens zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch nicht. (Milch-Ztg. 1903. 32, 722.) *ω*

⁶⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 240; D. med. Wochenschr. 1903, No. 35.

Eine schnell auszuführende Bestimmung der Güte der Mehles.

Von L. A. Charitonow.

Die Methode besteht darin, daß aus jedem Sacke einer zu begutachtenden Partie eine Probe Mehl entnommen und durch ein feines Sieb schnell gesiebt wird. Ist die zurückgebliebene Kleie nicht von gleichmäßiger bräunlich gelber Farbe, sondern bunt, d. h. weiß und bräunlich gelb gemischt, so ist das Mehl, je nach dem Grade der Buntheit, zum Gebrauch entweder gar nicht oder nur gemischt mit gutem Mehle zuzulassen. Die Untersuchung bezieht sich auf Mehllieferung für das Militär. (Wojenno-medizinski journal 1903. 81, III, 5.)

Verf. erklärt nicht den Grund, weshalb ihm die Farbe der Kleie als einziges Kriterium dient, und läßt dadurch die Vorzüge seiner schnell auszuführenden Methode fraglich erscheinen.

7. Pharmazie. Pharmakognosie.**Essigsäure Tonerdelösung.**

Von Kunze.

Verf. empfiehlt folgende Darstellungsweise: 150 T. Alkalialuminat (Chem. Fabrik Goldschmieden) rührt man mit 600 T. dest. Wasser zu einem dünnen gleichmäßigen Brei und setzt dann langsam unter beständigem Umrühren 750 T. 30-proz. Essigsäure hinzu, wobei man die Temperatur auf 35—40° hält. Man läßt absetzen und gießt nach etwa 10—14 Tagen die Flüssigkeit klar vom Rückstande ab. Die so erhaltene 15-proz. Lösung versetzt man mit der 4-fachen Menge destilliertem Wasser und erhält so die 3-proz. Burowsche Lösung. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 870.) s

Über Bismutose.

Von G. Fuchs.

Die für Magen- und Darmkatarrhe empfohlene Bismutose ist ein staubfeines, gelblich weißes Pulver mit einem Gehalte von 21,7 Proz. Wismut. Ihre Darstellung ist durch D. R. P. 117 269 der Firma Kalle & Co. in Biebrich patentiert. Sie wird dargestellt durch Fällung von Wismutnitrat in konzentrierter Kochsalzlösung mittels Eieralbumins. Die Bismutose ist sehr lichtempfindlich und muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. (D. pharm. Ges. Ber. 1903. 13, 443.) s

Verfälschung von Asa foetida.

Von Ed. Weis.

Verf. beobachtete bei einer aus Afghanistan stammenden Asa foetida eine Verfälschung durch eine Beimengung von Kalkspatkrystallen. Den Verfälschern lag zweifellos der Gedanke nahe, durch diese Beimengung einerseits das Gewicht der Droge zu erhöhen, andererseits der ordinären Sorte von Asa foetida ein ungewöhnliches Aussehen zu verleihen. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 1849.) s

Alkaloidbestimmung in Drogen.

Von A. Panchaud.

Der Alkaloidgehalt des Hydrastisrhizoms wird nach folgender Methode am besten bestimmt: 12,0 g fein gepulvertes Hydrastisrhizom werden in einer Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt mit 120 g Äther übergossen und während 10 Minuten öfters umgeschüttelt. Man gibt 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (10-proz.) hinzu und schüttelt nun während 1/2 Std. häufig kräftig durch. Dann läßt man noch 1/4 Std. ruhig stehen und gießt soviel von der ätherischen Lösung in ein gewogenes Kölbchen ab, wie klar abfließt, und wägt (10,0 g der Lösung = 1,0 g Droge). Diese Lösung bringt man in einen Scheidetrichter, schüttelt 4 mal mit (30, 20, 20, 10 ccm) 0,5-proz. Salzsäure aus, filtriert die sauren Auszüge, macht diese in einem Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch und schüttelt 4 mal mit (30, 20, 10, 10 ccm) Äther aus. Die klaren ätherischen Lösungen destilliert man aus einem gewogenen Kölbchen zur Trockne ab, trocknet bei 95—100° bis zur Konstanz und wägt. Genau so läßt sich der Alkaloidgehalt von Rhizoma Veratri bestimmen. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 569.) s

Über das**Sparteinsulfat: Zusammensetzung; volumetrische Bestimmung.**

Von Ch. Moureu und Amand Valeur.

Das officinelle Sparteinsulfat ist linksdrehend. In wässriger Lösung (3—6-proz.) findet man als Mittel zwischen 15 und 20° $[\alpha]_D = 22,12^\circ$. Wenn man es auf etwa 100° erhitzt, so verliert es rasch Wasser, bräunt sich aber dabei stark. Das Trocknen geschieht dagegen im Vakuum über Schwefelsäure in der Kälte ohne Veränderung. Nach diesem Versuche scheint das officinelle Sulfat 4 und nicht 5 Mol. Krystallisationswasser zu enthalten, aber nach dem Schwefelsäuregehalte enthält es 5 Mol. Wasser, so daß man annehmen muß, daß das Salz im Vakuum über Schwefelsäure in der Kälte nicht vollkommen entwässert wird. Zur volumetrischen Bestimmung des Sparteinsulfates löst man 0,422 g Salz (1/1000 Molekül) in 10 ccm Wasser, und nach dem Zusatze einiger Tropfen Phenolphthalein läßt man in die Lösung langsam eine $\frac{p}{10}$ -Natronlauge einlaufen. Das Volumen Alkalilauge, das erforderlich ist, um die Neutralisation (bleibende geringe Rosafärbung) herbeizuführen, muß genau oder fast genau 10 ccm betragen. Verf. hat in zwei Versuchen 9,9 bzw. 9,95 ccm gefunden. (Journ. Pharm. Chim. 1903. 6. Sér. 18, 545.) γ

Einige indische Öle.

Von Julius Lewkowitsch.

Pongamöl. Dieses Öl wird aus Pongambohnen, den Früchten von Pongamia glabra, Vent. (Dahlbergia arborea, Roxb.) erhalten, einem hohen Baum, der in Ostindien, bis Ceylon und Malakka wächst. Durch Extraktion der Bohnen mit Äther erhielt Verf. 33,7 Proz. des Öles, welches unter verschiedenen Namen bekannt ist. Bei 15° ist das Öl eine butterartige Masse von schmutzig gelber Farbe. Das Öl wird in Indien für Beleuchtungs- und medizinische Zwecke verwendet. — Margosaöl (Veepaöl, Veppamfett, Neemöl). Das Öl wird aus den Samen von Melia azedarach (Melia Azadirachta indica, Juss.) gewonnen, einem 40—50 Fuß hohen Baum, der wild und öfter kultiviert im größten Teile von Indien und Burma wächst. — Benöl. Dieses Öl ist von Mills beschrieben worden⁷⁾. Das Öl wird aus Moringa pterygosperma s. oleifera gewonnen. Das Öl hat als besonderes Merkmal eine niedrige Jodzahl (72,2); es wird im besonderen zum Schmieren von Uhrfedern und anderen feinen Maschinenteilen verwendet. Verf. hat von allen drei Ölen die physikalischen und chemischen Konstanten bestimmt. (The Analyst 1903. 28, 342.) γ

Bestimmung der Reinheit des Jodoforms. Von Utz. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 869.)

Liquor Ferri albuminati. Von O. Schmatolla. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 877.)

Über die Verfälschung des Birkenteers. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 845.)

Über Knochenteer. Von Ed. Hirschsohn. (Pharm. Zentralh. 1903. 44, 867.)

Vergleichende Untersuchung der dem Conium maculatum ähnlichen Umbelliferen. Von G. Modrakowski. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1903. 41, 1299, 1347.)

Die mit Glycerin versetzten Natriumboratrpräparate. Von Maridet. (Répert. Pharm. 1903. 3. Sér. 15, 533.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.**Antifermente im Pflanzenorganismus.**

Von F. Czapek.

Ähnlich wie die Antikörper (Antitoxine) in der Lehre von den Immunitätserscheinungen sind allerdings erst in jüngster Zeit durch Weinland für die tierischen Organismen Stoffe bekannt geworden, welche auf die katalytische Tätigkeit der Enzyme hemmend einwirken. Es wurde in den darmparasitischen Askariden und in den Zellen der Darmwandung selbst ein Antitrypsin nachgewiesen, welches diese vor dem Verdautwerden schützt. Verf. weist nun, im Anschluß an frühere Arbeiten, nach, daß in geotropisch gereizten Wurzelspitzen eine „Antioxydase“ auftritt, welche die Weiteroxydation der Homogentisinsäure beim Tyrosinabbau hemmt bzw. aufhebt. Ähnlich, wie es nun für die Antitoxine nachgewiesen ist, beruht auch hier die Wirkung der Antioxydase nicht auf der Zerstörung der Oxydase, sondern nur auf einer Bindung beider Stoffe. Die Oxydase kann durch Zerstörung des weniger widerstandsfähigen Antifermentes infolge von Erwärmung auf 62° C. wieder wirksam werden. Hervorgehoben zu werden verdient noch die sehr interessante Tatsache, daß die Wirkung der Oxydase und Antioxydase aufeinander, ähnlich wie die der Lab- und Antilabenzyme, eine spezifische ist, d. h. eine Antioxydase wirkt nur auf die Oxydase derselben oder doch (und dann bereits schwächer) sehr nahe verwandten Pflanze hemmend ein, nicht aber auf die systematisch entfernt stehenden Organismen. Es liegt auf der Hand, von wie hoher Bedeutung ein derartiges Ineinandergreifen von Reaktionsbeschleunigungen und -verzögerungen mittels der Enzyme und der auf diese abgestimmten Antienzyme für die Selbstregulierung der Lebensprozesse durch die Organismen sein könnte, wenn es gelänge, eine allgemeine Verbreitung solcher Erscheinungen nachzuweisen. (D. botan. Ges. Ber. 1903. 21, 229.) ν

Die physiologische Bedeutung einiger Glykoside.

Von Th. Weevers.

Verf. hatte sich die Aufgabe gestellt, die physiologische Rolle der von Phytochemikern in letzter Zeit so viel studierten Glykoside beim Stoffwechsel näher zu verfolgen, deren Wichtigkeit in Anbetracht der in ihnen enthaltenen Zucker längst auf der Hand lag. Verf. gelangt zur Bestätigung der Pfefferschen Hypothese, daß die Glykoside, also die Verbindungen der Kohlenhydrate mit Benzolderivaten, zur Bildung schwer diosmierender Stoffe dienen. Besonders erwähnenswert sind diesbezüglich seine Versuche über das Salicin in Salix purpurea. Beim Austreiben wird das Salicin in Glykose und Brenzkatechin mit dem Zwischenstadium Saligenin gespalten, ein Prozeß der bei gleichzeitigem Glykoseverbrauch zur Brenzkatechinanreicherung führt. Auch im täglichen Stoffwechsel finden entsprechende Vorgänge statt. Das Brenzkatechin nimmt in der Nacht in den Blättern zu, in der Rinde ab; am Tage findet das entgegengesetzte statt. Die Größen der Veränderungen des

⁷⁾ Chemical Analysis of Oils, Fats, and Waxes, 2. edit., S. 467.

Brenzkatechins und des Salicins verhalten sich wie die Molekulargewichte. Die Neubildung des Salicins findet am Tage statt, während der Nacht verschwindet das gebildete Salicin aus diesen Teilen. In der Rinde nimmt das Salicin am Tage ab, in der Nacht zu. Nach Spaltung des Salicins und Abgabe der daraus entstehenden Glykose an weiter gelegene Zellen bleibt das Brenzkatechin in der Zelle lokalisiert und bindet immer wieder neu zugeführte Glykose zu neuem Salicin; es bildet also aus dem Transportstoff Glykose den nicht diosmierenden transitorischen Reservestoff Salicin. (Pringsh. Jahrb. wissensch. Botanik 1903. 39, 229.) *v*

Über den Hämoglobingehalt der Muskeln.

Von K. B. Lehmann.

Die Untersuchungen des Verf. haben zu sehr interessanten Ergebnissen geführt, von denen nur die folgenden mitgeteilt seien: Die Muskeln junger Tiere sind durchweg ärmer an Hämoglobin als die der erwachsenen, offenbar weil sie noch wenig angestrengt werden. Nur das Herz des jungen Tieres zeigt annähernd den Blutgehalt des erwachsenen, weil es seit früher Fötalzeit beständig tätig ist. Die quergestreiften Warmblütermuskeln sind im allgemeinen um so blutreicher, je häufiger und intensiver sie beansprucht werden. Die untersuchten Kaltblüter hatten sehr blasse Muskeln, was mit ihrem geringen Stoffwechsel und den trotz aller Ausnahmen meist trägen Bewegungen gut übereinstimmt. Die glatten Muskeln der untersuchten Warmblüter enthalten keine merklichen Hämoglobinmengen. Dem hohen Hämoglobingehalte scheinen auch höhere Gehalte an anderen löslichen Stoffen zu entsprechen. Die roten Muskeln sind durchweg die schmackhafteren. (Ztschr. Biol. 1903. 45, 324.) *ω*

Über den Einfluß der Chloride der Alkalien und Erdalkalien auf die quantitative Wirkung des Pepsins.

Von F. K. Krüger.

Verf. kommt zu dem Schlusse, daß die Chloride der Alkalien und Erdalkalien die verdauende Wirkung des Pepsins beeinträchtigen, und daß gleich starke Mengen der verschiedenen Chloride die Wirkung des Pepsins in gleicher Weise beeinflussen. (Russki Wratsch 1903. 2, 1475.) *a*

Über die Wirkung des Alkohols, alkoholischer Getränke, von Tee und Kaffee auf die Pepsinverdauung.

Von N. J. Pawlowski.

Hühnereiweiß wurde unter Zusatz von verdünntem Alkohol, Bier, Traubenwein und Aufgüssen von Tee und Kaffee mit käuflichem Pepsin der künstlichen Verdauung unterworfen. Zur Bestimmung der quantitativen Wirkung des Pepsins wurde nicht das Pepton, sondern die Menge des unverdaut gebliebenen Eiweißes festgestellt. Alkohol wirkt schon bei 0,5 Proz. in Verdauungsgemische verlangsamend ein, Bier wirkt noch ungünstiger. Dasselbe gilt vom Weine, rotem, weißem, Portweine und Madeira. Auch Tee und Kaffee wirken beeinträchtigend auf die Verdauung, was aber nicht auf den Coffeingehalt zurückzuführen ist. Coffein hat auf die Peptonisierung des Eiweißes keinen Einfluß. (Russki Wratsch 1903. 2, 1476.) *a*

Die Behandlung der Trachoms mit Kupfercitrat.

Von A. B. Zazkin.

Die Anwendbarkeit des Kupfercitrates in der Augenheilkunde wurde studiert, wobei Verf. nicht immer zu gleich günstigen Resultaten kommt, wie sie die Literatur aufweist; er ist aber doch der Ansicht, daß das Mittel bei einigen Formen des Trachoms günstige Wirkung hat. (Wojenno-medizinski journal 1903. 81, III, 279.) *a*

Über das Amyloform.

Von S. J. Iwanow.

Das Amyloform, ein Produkt der Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke, wurde als Streupulver und in 10—12-proz. Salbe auf seine Anwendbarkeit in der Chirurgie geprüft. Verf. kommt zu dem Schlusse, daß das Amyloform, da es sich gut sterilisieren läßt, bei Wundbehandlungen sehr gut gebraucht werden kann und Jodoform bisweilen ersetzt. Seine austrocknenden Eigenschaften sind größer als die des Jodoforms. Ein weiterer Vorzug ist seine Geruchlosigkeit, Ungiftigkeit und das Nichtreizen der Wunde, sein hoher Preis ist aber einstweilen noch ein großer Nachteil. (Wojenno-medizinski journal 1903. 81, II, 1260.) *a*

Über die Wirkung des Hedonals auf den Tierkörper.

Von S. P. Lampssakow.

Das Hedonal wirkt auf den Tierkörper als unschädliches Schlafmittel, verringert nur wenig den Blutdruck und beschleunigt die Herz-tätigkeit. Die Atmung wird bei kleinen Gaben wenig herabgesetzt. Dem Hedonal kommt in geringem Maße harntreibende Wirkung zu. Hedonal wirkt viermal energischer als Äthylurethan. Große Gaben können zu Narkosen, kleine zur Unterstützung von Chloroformnarkosen dienen. (Dissert. St. Petersburg 1903.) *a*

Resultate der

Behandlung von Scharlach mit Antistreptokokkenserum Bujwid.

Von A. W. Kosinski.

Mitgeteilt werden 78 Fälle, zum Teil auch schwere; die Wirkung des Serums war verhältnismäßig schnell, in 10—24 Std., und äußerte

sich im Verschwinden des Ausschlages und in Temperaturerniedrigung, wobei freilich eine Affektion der Nieren nicht ausgeschlossen ist, die auch viel später eintreten kann. Ältere Kinder und Erwachsene wurden zweimal mit 10 ccm injiziert, kleinere Kinder erhielten weniger. Von 78 Kranken starben nur 3, Kinder von 9 Monaten bis 5 Jahren. (Russki Wratsch 1903. 2, 1482.) *a*

Die Behandlung der Rose mit Bierhefe.

Von N. J. Tschistowitsch.

Beschrieben werden eine Reihe klinischer Fälle von Heilung der Rose mit Bierhefe. Diese wurde Erwachsenen 3 mal täglich zu einem Eßlöffel, Kindern zu einem Dessertlöffel innerlich gegeben. Die Temperatur sank gewöhnlich sehr bald, anfangs verbreitete sich die Rötung, verschwand dann aber allmählich. Alle Fälle wurden geheilt, ungünstige Nebenwirkungen nicht beobachtet. Die Hefe stammte aus der Petersburger Brauerei Neu-Bavaria (ist aber nicht näher untersucht worden). (Iswestija wojenn.-mediz. Akademi 1903. 6, 432.) *a*

Über die proteolytische Wirkung von Darmextrakten und den Einfluß der Reaktion auf dieselben. Von E. Weiland. (Ztschr. Biol. 1903. 45, 292.)

Über den Einfluß des Ozons auf die Funktionen der Lunge. Von C. Bohr und V. Maar. (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling 1903. 5, 495.)

12. Technologie.

Kerzen und Kalorien.

Von Vivian B. Lewes.

Im allgemeinen steigt die Leuchtkraft des Gases bei offener Flamme (Schnittbrenner) im geraden Verhältnisse mit dem Heizwert, wenn auch Abweichungen von dieser Regel beim Vergleich von Gas und verschiedenen Kohlenarten nicht zu verkennen sind. Im Mittel fanden sich die folgenden Beziehungen:

Leuchtkraft engl. Kerzen	Steinkohlengas		Karb. Wassergas	
	oberer	unterer	oberer	unterer
12	4804 . .	4259 . .	4348 . .	4009 . .
14	5192 . .	4634 . .	4694 . .	4337 . .
16	5546 . .	4987 . .	5030 . .	4677 . .
18	5944 . .	5341 . .	5393 . .	5030 . .
20	6316 . .	5697 . .	5740 . .	5388 . .

Dagegen bedingt die Änderung des Heizwertes nicht auch unter allen Umständen eine Änderung der Leuchtkraft beim Brennen des Gases in der Auerlampe. So stellte Verf. bei Wassergas von nur 2898 Kal. Heizkraft den gleichen Lichteffect fest wie bei Steinkohlengas von 5000 Kal., nämlich 180 H.K. bei 230,7 l Gasverbrauch. Es gelang sogar, mit einem Industriegase mit nur 29 Proz. CO, 26 Proz. H, 1,4 Proz. CH₄ von nur 1640 Kal. unterem Heizwert aus einem geeigneten Brenner bei 849 l Gasverbrauch Licht von 171 H.K. zu erzeugen (1 H.K. durch 5 l). Der Heizwert spielt an sich also nicht die wichtige Rolle, wie oft angenommen wird. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 46, 969.)

Beobachtungen und Schlußfolgerungen des Verf. decken sich mit den früheren Veröffentlichungen Pfeiffers^{*)}.

Selas-Beleuchtung.

Von D. Marshall.

Bei einem mit niedrigem Gasdruck arbeitenden Apparate wird 1 Vol. Gas mit 2 Vol. Luft durch eine mechanisch angetriebene Mischtrommel dem Glühlichtbrenner (Selasbrenner) zugeführt; während 100 l Gas im gewöhnlichen Auerbrenner 82 H. K. liefern, erhält man aus dem Selasbrenner 137 H. K. (1 H. K. durch 0,73 l). Für unter hohem Druck arbeitende Apparate genügt eine 1 P. S.-Maschine zur Speisung von 80 Lampen von je 1000 H. K. Die Gas-Luftmischung ist im Verhältnis 1 zu 1, und man erhält hierbei 1 H. K. durch 0,57 l Gas, einschließlich Verbrauch für Motor. (Journ. Gasbeleucht. 1903. 47, 972.)

Die Lichteinheit kostet nach vorstehenden, aus der Praxis stammenden Daten 0,009 Pf gegen 0,072 Pf bei gewöhnlichem Auerlicht und 0,14—0,20 Pf bei elektrischem Glühlicht.

Spiritus gegen Petroleum als Beleuchtungsmittel.

Von M. Glasenapp.

Als Beitrag zu der viel umstrittenen Frage, ob Petroleum oder Spiritus als Brennmaterial für Lampen billiger und vorteilhafter sei, speziell für russische Verhältnisse, macht Verf. Mitteilung. Vergleiche der Pittner-Petroleum-Glühlichtbrenner, der Denayrouze-Spiritus-Glühlichtbrenner und gewöhnlicher Petroleumlampen ergaben, daß das Spiritusglühlicht eine etwa 1½ mal und die gewöhnliche Petroleumlampe eine 2½—3 mal teurere Beleuchtung als das Petroleumglühlicht liefert, die Beleuchtung mit Spiritusglühlicht aber nur halb so teuer zu stehen kommt wie die mittels guter Petroleumlampen gewöhnlicher Konstruktion, vorausgesetzt, daß es sich um gleiche Lichtmengen handelt. In Wirklichkeit wird aber durch die Anwendung der Glühlichtbrenner für häusliche Zwecke nichts gespart, da diese mindestens das gleiche Quantum von Beleuchtungstoff verbrauchen wie eine gute Petroleumlampe, wohl aber kann man sich für dieselben Kosten die Annehmlichkeit

^{*)} Chem.-Ztg. Repert. 1902. 26, 15.

einer ungleich helleren Beleuchtung verschaffen. Bewiesen sei damit auch, daß das Spiritusglühlicht gegen das Petroleumglühlicht nicht konkurrieren könne, besonders in einem Lande wie Rußland, das Petroleum selbst produziert, wobei hervorgehoben wird, daß der gut konstruierte Pittnersche Petroleum-Glühlichtbrenner weder ausdunstet, noch bei richtiger Behandlung rußt. In Ländern, die kein eigenes Petroleum produzieren, aber eine hoch entwickelte Spiritusindustrie haben, wie Deutschland, wird man aus volkswirtschaftlichen Gründen den Spiritus bevorzugen müssen, ohne jedoch vom Petroleum ganz absehen zu können. Rußland als Ackerbau treibender Staat produziert Spiritus im Überschuß, daher sei die Verwendung von Spiritus neben Petroleum nicht bedeutungslos, doch könne die Konkurrenz des Petroleums schwer besiegt werden, solange dessen Besteuerung seitens des Fiskus auf der derzeitigen Höhe bleibt. 1 Wedro Petroleum (= 1 Rbl.) entspricht an Leuchtwert 1,2 Wedro 90-grad. Spiritus (= 1 Rbl. 62 Kop.), es müßte daher die Steuer für 1 Wedro Petroleum um 62 Kop. erhöht werden, damit beide Beleuchtungen gleich zu stehen kämen, was aber durchaus nicht wünschenswert ist, da die Beleuchtung in kleinen einfachen Petroleumlampen unentbehrlich ist und zu teuer würde. (Rigasche Ind.-Ztg. 1903. 28, 250.)

Über die Nützlichkeit der systematischen Beobachtung über die Veränderung der Zusammensetzung der Naphtha eines Rayons.

Von K. Charitschkow.

Bisher wurde die Naphtha im Rayon von Grosny in 2 Typen gefunden, die sich wesentlich voneinander unterscheiden:

	1. Fraktion bis 100°		2. Fraktion 100—150°		3. Fraktion 150—270°		Rückstände		Visko- sität (bei 50°)	
	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.		
1. Typus	0,8600	5,9	0,6737	13,2	0,7338	22,5	0,8108	58,4	0,9420	11' 2"
2. "	0,8528	7,1	0,6922	10,2	0,7375	23,9	0,8022	57,5	0,9297	7' 06"

Der zweite Typus Naphtha kommt ausschließlich in den Parzellen der Anglo-Russischen Maximowschen Gesellschaft vor und ist eine Naphtha aus tiefen Horizonten. Es kann angenommen werden, daß, wenn die Tiefbohrungen allgemein werden, dieser Typus der vorwaltende sein wird. Wie ersichtlich, ist er charakterisiert durch ein niedriges spezifisches Gewicht des Kerosins und der Rückstände und geringer Viskosität der letzteren, was für die technische Bearbeitung der Naphtha sehr beachtenswert ist. Da nun die verschiedenen Typen eine verschiedene Bearbeitung erfahren müssen, so ist die genaue Kenntnis der vorkommenden Naphtha aus verschiedenen Horizonten nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch bedeutsam. Daher schlägt Verf. vor, daß die Naphtha aus jedem Bohrloche in einem Zentrallaboratorium analysiert werde, und dies sollte jährlich wiederholt werden. Auf diese Weise würde ein wertvolles Material für Wissenschaft und Technik geschaffen werden. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 259.)

Über Naphtha aus Ssachalin.

Infolge des Waldreichtums von Ssachalin hat man dem Vorkommen der Naphtha daselbst wenig Beachtung geschenkt. 1898 untersuchte der Bergingenieur Klei einige Fundorte. Trotz ihrer Nähe am Meere soll sich die Ssachalinsche Naphtha in Wladiwostok teurer stellen als die Bakuschen Naphthaprodukte. In Bojatassin wird Naphtha in einer Tiefe von 34 Fäden gefunden, sie enthält fast gar kein Benzin, 28 Proz. Kerosin, 16 Proz. Pyronaphtha, 44 Proz. Mineralöl (Schmieröl) und 12 Proz. Rückstände. In Nutowo befinden sich 7 Naphthaquellen, die beständig selbsttätig fließen. (Westnik shirow. weschtsch. 1903. 4, 264.)

Über Fabrikation von Papierstoffgarn.

Von E. Pfuhl.

In dem Artikel werden eingehend die Rohmaterialien, ihre Zubereitung und die Herstellung des Produktes besprochen, auch die in Betracht kommenden wichtigsten Patente dieser Industrie beschrieben, aus welchen sich die Zellstoffgarn-Industrie entwickelt hat. (Rigasche Ind.-Ztg. 1903. 28, 233.)

Einwirkung von Kalk auf die Stickstoffsubstanzen der Rübensäfte.

Von Sellier.

Neue Arbeiten bestätigten, daß nur Säureamide unter Entwicklung von Ammoniak gespalten werden, andere Stickstoffsubstanzen aber keine so weitgehende Zersetzung erleiden. Koaguliertes Eiweiß wird bei 80° binnen 30 Minuten vom Kalk und den frei gewordenen Alkalien nicht weiter angegriffen oder wieder gelöst. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 787.)

Die Überhitzungsprodukte des Zuckers und das Karamel.

Von Stolle.

Verf. bespricht die Zuckerverluste beim Raffinationsbetriebe, sucht die besonderen Resultate Wasilieffs aus den Verhältnissen der Temperaturen und Alkalitäten zu erklären und findet sie unter gleichen Verhältnissen bis zu einem gewissen Grade bestätigt. Bloße Untersuchungen auf Reduktionsvermögen sind aber nicht hinreichend, denn die Zersetzungen (die übrigens, auch nach Wasilieff geprüft, nur allmählich verlaufen) ergeben nicht oder kaum Invertzucker (wie auch die Entstehung von Kupferoxydulhydrat beim Kochen mit Fehlingscher Lösung erkennen läßt), vielmehr hauptsächlich dextrinähnliche Körper, die auch

das Verhalten bei der Analyse nach Clerget erklärlich machen; auf diese Tatsachen hat Lippmann schon vor Jahren hingewiesen. Karamelisation tritt nur in geringem Grade ein und bedingt keineswegs allein die Dunkel-färbung der Massen. Karamelan, bei 170—180° bereitet, entsteht gemäß der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = 2H_2O + C_{12}H_{18}O_9$ (Kohlensäure und Aceton entweichen erst bei 190°) und hat auch die Molekulargröße $C_{12}H_{18}O_9$; ammoniakalischer Bleiessig fällt die Verbindung $C_{12}H_{16}PbO_6$. Karamelan ist schwach reduzierend, und das Reduktionsvermögen steigt genau parallel der Konzentration; nach Herzfelds Vorschritt, bei 2 Min. Kochdauer, findet man z. B. für 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 Proz. Karamelan 15, 37,5, 75, 115,5 und 150 mg Kupfer. Hydrolysiert man 1 T. Karamelan mit 6 T. 3-proz. Schwefelsäure 18 Std. im siedenden Wasserbade, so erhält man 1. Lävulinsäure, 2. etwa 15 Proz. eines Humusstoffes $C_9H_{11}O_5$, der in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig unlöslich ist und, mit Salpetersäure oxydiert, Oxalsäure gibt; 3. eine Hexose, deren Identität mit *d*-Glykose möglich, aber noch fraglich ist. (Ztschr. Zuckerind. 1903. 53, 1138.)

Bildung einiger Kupferverbindungen. Färbung von Metalloberflächen mit Hilfe von Doppelhyposulfiten. Von Joseph Girard. (Rev. génér. Chim. pure et appl. 1903. 6, 464.)

Vegetabilische Seifenersatzmittel. Von L. Rosenthaler. (Apoth.-Ztg. 1903. 18, 867.)

Zement-Erzeugung aus Scheideschlamm. Von Cayen. (Sucr. Belge 1903. 32, 167.)

Berechnung der Verdampfapparate. Von Rembert. (Bull. Ass. Chim. 1903. 21, 487.)

Über maximale Verdampfung in Vielkörpern. Von Leurson. (Bull. Ass. Chim. 1903. 21, 495.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Über die Lichtechtheit der Färbungen auf Baumwolle.

Von R.

Ozon ist eines der Agentien, welche das Verbleichen der Farben bewirken und namentlich das des Indigos. Verf. beobachtete in seiner wald- und wiesenreichen Gegend, daß im ozonreichen Frühjahr indigo-blau gefärbte Stücke beim Lagern im Freien schon in 3—4 Tagen deutliche Einbuße an Farbe erlitten, während das lichtempfindliche Blauholz-Eisen-Grau in der doppelten Zeit noch keine Spur des Verschleißen zeigte. Im Sommer dagegen, bei geringem Ozongehalte der Luft, hielt sich Indigo ohne Schaden 14 Tage, während das Grau schnell verschloß. Ein weiterer wichtiger Faktor für das Verschleißen ist der Straßenstaub. Bei einer Belichtung in reiner Luft war Indigo in 5 Wochen völlig verschossen, während Indoin noch sehr ansehnlich erschien. Jedoch erschien bei Verwendung für Fuhrmannsblusen Indoin sehr viel schlechter als Indigo, und bei erneuter Belichtung unter Zutritt von Straßenstaub wurde bestätigt, daß unter dessen Einfluß Indoin weit hinter Indigo zurücksteht. Tatsächlich können unter derartigen Bedingungen nur die Schwefelfarben und Indanthren als dem Indigo ebenbürtig bezeichnet werden. (Leipziger Färberztg. 1903. 52, 461.)

Über den Mißbrauch der Seife beim Walken.

Von L. F.

Verf. wendet sich gegen Übertreibungen des Satzes, daß beim Walken von Wollstoffen eine um so kräftigere und bessere Ware erzielt werde, je mehr Seife man dazu brauche. Wird die Ware durch übermäßige Zugabe von Seife zu schlüpfrig, so läuft sie leicht mit etwas geringerer Schnelligkeit als die Walkzylinder, wodurch zahlreiche kleine Kratzstellen entstehen. Geschundene Oberfläche, blasse, schipperige Färbung, langwieriges, unvollkommenes Auswaschen der im Übermaß gebrauchten Seife und die damit in der Färberei und Nachappretur verbundenen Mißstände, sowie harter, blechartiger Griff sind die Folgen des Mißbrauches der Seife. Zur Vermeidung dessen wird empfohlen, namentlich bei lang andauernder Walke, nicht schon zu Anfang die ganze Menge Seife, welche zum Fertigwalken nötig ist, hinzuzugeben und zwischendurch zuweilen warmes Kondenswasser anstatt Seifenlösung nachzusetzen. (Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1903. 23, 1392.)

Zur Fleckenbildung auf Seidenstoffen.

Von R. Gnehm.

In seinen früheren Mitteilungen hatte Verf. die Angaben P. Sisleys, daß Kochsalzlösung die neuerdings häufig ohne erkennbare äußere Ursache auftretenden Flecken auf Seidenstoffen hervorzurufen vermöge, noch nicht bestätigen können. Doch haben sich diese jetzt auch bei den von ihm mit Kochsalzlösung betupften Proben nach 8—9-monatiger Wirkung gezeigt, und Verf. kommt nun zu folgenden endgültigen Schlußfolgerungen: Der menschliche Schweiß kann auf Seide Flecken erzeugen und die Seide mürbe machen. Die gleiche Wirkung haben Chloride, und Chlornatrium wird wohl das schädliche Agens im Schweiß sein. Die Wirkungsdauer bis zur sichtbaren Verfärbung kann je nach dem Lagerorte innerhalb weiter Grenzen variieren; unzweifelhaft sind hierauf die Beschaffenheit der Atmosphäre und die Jahreszeit von Einfluß. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie 1903. 2, 453.)

14. Berg- und Hüttenwesen.**Bleischmelzen in Spanien.**

Von Hjalmar Erikson.

Verf. berichtet über die in Südspanien übliche Bleischmelzmethode. Mit modernen Anlagen sind nur Mazarron, Almeria und Linares versehen. Die Hochöfen werden 1,20 m über den Formen aus ungebrannten Steinen von Ton hergestellt, der obere Teil besteht aus gewöhnlichen roten Ziegeln, der ganze Ofen kostet nicht mehr als 400 M. Der Flugstaub geht in einen sehr langen Hauptkanal, letzterer besteht aus Rohstein und ist mit Gips ausgekleidet. Die Öfen haben 3 Formen von 7,5 cm Durchmesser. Man chargiert in Säulenform, den Koks in die Mitte, Erz und Zuschlag außen herum; Stein und Schlacke fließen über ein geneigtes Sandbett, wobei der Stein etwas weiter läuft als die Schlacke. Der Möller wird jeden Morgen zurecht gemacht, ist er aufgegeben, so läßt man den Ofen ziemlich weit heruntergehen, sticht das Blei aus dem Tiegel ab, putzt aus, füllt den Tiegel mit Koks, chargiert wieder und betreibt den Ofen so längere Zeit, mit großem Wärmeverluste natürlich. Alle Schlacke und der Rohstein werden mit etwas Silbererz in Steinschmelzöfen nochmals durchgestochen, der reiche Stein wird geröstet und geht wieder zum Erzschmelzen. Die Erze enthalten 5—83 Proz. Blei und 7,5 g Silber auf 1 t Blei. Ausgebracht werden 76 Proz. Blei und 84 Proz. des Silbers. Durch teilweisen Ersatz des Spateisensteins durch Kalk ging das Ausbringen weiter in die Höhe, bei Blei auf 76—85 Proz., bei Silber auf 84—90 Proz., die Schlacke hatte dann nur 0,5—0,75 Proz. Blei. Die Charge besteht aus 55 Proz. Erz und geröstetem Stein, 13 Proz. Zuschlag und 32 Proz. Schlacke; Koks kommt 11 Proz. von der Charge oder 20 Proz. vom Erzgewichte hinzu. In 24 Std. werden 10—15 t Charge oder 7 t Erz durchgesetzt. Löhne sind sehr billig. Die Schmelzkosten für 1 t Erz betragen 9,72 M. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 734.) "

Bergbau und Hüttenbetrieb in der Kirgisensteppe.

Von E. Nelson Fell.

Verf. bespricht zunächst die Geologie, die nutzbaren Mineralien, die Art und Weise des Bergbaues der Kalmücken, der Vorgänger der Kirgisen, dann die der letzteren. Unter den jetzigen Verhältnissen müssen wenigstens 3 m Erz mit 10 Proz. Kupfer in der Grube vorhanden sein, wenn sich das Unternehmen rentieren soll. Die einzige gut aufgeschlossene Grube ist die Yuspenski-Grube, welche $\frac{9}{10}$ alles Kupfers der Steppe liefert. Das Erz besteht aus Carbonat, Schwefelerz und gediegenem Kupfer, es enthält durchschnittlich 10,8 Proz. Metall. Die Förderung ist äußerst primitiv, Zimmerung fehlt. Die Erze gehen 70 Meilen weit zu den Spasski-Hütten auf Wagen oder Schlitten. Das Erz kommt mit Schwerspat zusammen vor und enthält davon 7—11 Proz. Man röstet das Erz in Haufen von 80 t auf einem Hügel; es bildet sich dabei schon viel Kupfermetall. Das Verschmelzen geschieht in niederen Schachtofen, Stein und Schlacke werden in einen Vorherd abgestochen, scheiden sich dort, und alle 6 Std. läßt man Stein, Kupfer und Eisen auf ein Sandbett abfließen, ein Teil erstarrt im Ofen und wird mit der Hand herausgebrochen. Karagandi-Kohle dient als Brennstoff. In 24 Std. werden in 6 Öfen 15 t Erz mit 54 t Zuschlag und Brennstoff durchgesetzt. Die ungleichmäßigen Produkte gehen in einen Flammofen, das Schwarzkupfer in einen anderen Flammofen. Das Handelskupfer enthält 99,5 Proz. Kupfer und geht so auf den russischen Markt. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 731, 772.) "

Die Cyanidlaugerei auf der Ymir-Grube.

Von E. C. Holder.

Das Erz der Ymir-Grube (West-Coatenay, Brit.-Kolumbien) ist ein gold- und silberhaltiger Quarz mit 8—12 Proz. Sulfiden. Das Erz geht durch Steinbrecher und eine Pochbatterie über amalgamierte Platten, auf denen 61,9 Proz. des Goldes und 9,4 Proz. des Silbers bereits gewonnen werden. Die Pochtrübe geht ohne Klassierung über Frue-Vanners. Die Konzentrate enthielten 20,6 Proz. Blei, 12,9 Proz. Zink, 23 Proz. Eisen, 35 g Gold und 375 g Silber; ausgebracht wurden aus ihnen 16 Proz. des Goldes, 35,4 Proz. des Silbers und 42 Proz. des Bleies. Da keine Schlammbehandlung vorgesehen war, so mußten die Sande mit möglichst viel Schlamm der Perkolation unterworfen werden. In einer Versuchsanlage wurde ausgemittelt, wie die Resultate bei direkter Fällung und bei Einschaltung von Setzgefäßen sich stellten; im ersten Falle wurden 76,5 Proz. des Goldes und 52,2 Proz. des Silbers, im andern Falle 77,2 bzw. 54,1 Proz. ausgebracht. Man entschied sich für die direkte Fällmethode. Dann wurde eine rohe Klassierung eingeführt. Vakuum-Perkolation gab man auf, weil die Filtrate trübe wurden und die Masse zusammenbackte. Nach Zusatz von Kalk gibt man eine 0,05—0,10-proz. Cyanidlösung auf, dann folgt starke Lauge (0,2-proz.), dann wieder schwache und dann Waschlauge. Durch Einführung der Laugerei vom Boden aus stieg das Ausbringen wesentlich, so daß zuletzt 80,23 Proz. des Goldes und 41 Proz. des Silbers ausgebracht wurden. Die ganze Laugerei dauerte 9,5—11,5 Tage. Die Fällung geschieht mit Zink, die Feinheit des Rohgoldes beträgt 720, die Gesamtkosten für 1 t 2,08 M. (Eng. and Mining Journ. 1903. 76, 739.) "

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.**Apparate zur Elektrolyse.**

Von D. F. M. Perkin.

In dem Bestreben, billige Elektroden zu erhalten, hat Verf. die Kathode aus Platingaze hergestellt, die auf einen Platin-Iridiumrahmen straff aufgespannt und an einen Platin-Iridiumdraht befestigt ist, die Anode aus einem Drahte von Platin-Iridium, der zunächst zweimal rechtwinklig gebogen ist, so daß er eine zweizinkige Gabel darstellt. Die Zinken dieser Gabel sind dann senkrecht auf ihre gemeinschaftliche Ebene noch mehrmals gebogen und haben so eine aus zwei sinusoidenartigen Linien bestehende Form erhalten, die von beiden Seiten die Kathode umfassen. Auch eine rotierende Kathode für Analysen und ein Apparat, um sie in Rotation zu erhalten, wird beschrieben. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 202.) d

Ein Beitrag zur Geschichte der Elektrolyse des Wassers.

Von Albert Neuburger.

Im allgemeinen wird Davy (1806) als der erste Entdecker der Tatsache, daß bei der Elektrolyse des Wassers nur reiner Wasserstoff und reiner Sauerstoff entstehe, hingestellt. Demgegenüber macht Verf. darauf aufmerksam, daß aus dem Jahre 1801 in Gilberts Annalen eine Veröffentlichung von P. L. Simon, damals Professor an der Bauakademie in Berlin, vorliegt, in welcher bereits klar ausgesprochen ist, daß bei der Elektrolyse des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff entstehen, und daß das Alkali und die Säure dabei von Verunreinigungen herrühren. Die Verschleierung der Verdienste Simons ist Berzelius zur Last zu legen. (D. chem. Ges. Ber. 1903. 36, 3572.) β

Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Silberselenat.

Von E. Mulder.

Der Versuch des Verf., eine wässrige Lösung von selensaurem Silber elektrolytisch zu zerlegen, führte trotz Anwendung verschiedener Vorsichtsmaßregeln zu keinem Resultate. Die Ursache dieses Mißerfolges dürfte vielleicht in der äußerst geringen Löslichkeit des Silberselenates zu suchen sein. Andererseits ist die Bildung einer Säure $H_2SeO_4 + H$ kaum möglich, da Selensäure unter Einwirkung von Salzsäure in selenige Säure, Chlor und Wasser gespalten wird. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1903. 22, 387.) st

Der Ofen Horry und der Ofen Bradley.

Beide Öfen, von denen der von Horry angegebene von der Union Carbide Company zur Herstellung von Carbid, der von Bradley erfundene von der United Barium Company zur Erzeugung von Baryt dient, sind langsam rotierende Zylinder, an deren einer Seite in einem eisernen Rohre in der Höhe der Achse sich zwei Elektroden befinden, zwischen denen und dem Schmelzgute die Lichtbögen gezogen werden. Die Drehung erfolgt auf elektrischem Wege und reguliert sich so, daß der Abstand zwischen den Elektroden und der geschmolzenen Schicht stets seinen Wert behält. Durch das die Elektroden bergende Rohr wird fortwährend neu zu verarbeitendes Material zugegeben, das fertige Produkt an der diametral gegenüber liegenden Seite abgenommen. Dabei bleibt freilich in dem Ofen Horry unreduziertes Gut an den Wänden übrig, während der im Ofen Bradley gewonnene Baryt fest an den Wänden haftet und nur schwer zu entfernen ist. Beides sind den Betrieb der Öfen sehr störende Übelstände. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 75.) d

Photometrische Messungen an Nernstlampen.

Solche hat C. P. Mathews im Laboratorium der Purdue University angestellt und gefunden, daß Spannungsschwankungen von 1 Proz. Schwankungen in der Lichtausbeute von 14 Proz. ergeben, daß die Lampen am günstigsten sich hinsichtlich der Lichtausstrahlung verhalten, wenn jedes Stäbchen einen Strom von 0,4 A. erhält. Normal zu den Glühstäbchen war die Lichtstärke 2,6 mal so groß wie in der Richtung derselben, ein Unterschied, der durch die Glocke jedoch gemildert wird. Der Wirkungsgrad einer Lampe mit mehr als einem Stäbchen war größer als der einer solchen mit einem Stäbchen. (Electrical World and Eng. 1903. 42, 678.) d

Über das elektrische Schweißen nach Elihu Thomsons Verfahren. Von L. de Kermond. (L'Électricien 1903. 26, 305.)

Ein neues Widerstandsgefäß. Von Math. Cantor. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 922.)

Zum Kapitel der voltametrischen Wage. Entgegnung auf die Kritik von Pfanhauser jr. Von G. Langbein. (Ztschr. Elektrochem. 1903. 9, 923.)

Der elektrische Ofen. Sein Ursprung, seine Entwicklung und seine Anwendungsformen. Von A. Minet. (Elektrochem. Ztschr. 1903. 10, 56, 89, 119, 141, 166, 191, 205.)

Über elektrolytische Bleiaffinage. Von H. Becker. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 73.)

Fabrikation von Salpetersäure. Beschreibung des von der Atmospheric Products Co. an den Niagarafällen angewendeten Verfahrens von Bradley und Lovejoy. (L'Ind. électro-chim. 1903. 7, 76.)