

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 26. März 1904.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ No. 25.)

No. 6. Jahrgang XXVIII.

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

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

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

2. Mitteilung: Die Analyse des Ferrobromids.

Von Gregory Paul Baxter.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende: 1. Das Resultat der früheren Atomgewichtsbestimmung des Eisens¹⁾ durch Analyse des Oxyds 55,88 (O = 16,000) wurde bestätigt. 2. Das spezifische Gewicht des Ferrobromids wurde bestimmt zu 4,636 bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°. 3. Der Einfluß des Erdmagnetismus auf die Gewichte kleiner Mengen magnetischer Metalle erwies sich als vernachlässigbar, sogar bei der genauesten Atomgewichtsbestimmung, wie zu erwarten war. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 232.) δ

Das veränderliche

hydrolytische Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat.

Von Th. W. Richards und Fr. Bonnet.

Die Ursache des Farbenumschlages der Chromsalzlösungen von grün in violett scheint noch nicht hinreichend aufgeklärt. Die violette Lösung von Chromsulfat kann als die Lösung des normalen Salzes angesehen werden, während die durch Erhitzen erhaltene grüne Lösung in saure und basische Substanzen hydrolysiert ist. Die Verf. suchen nun durch Bestimmung der Dialyse, Ionenwanderung, Leitfähigkeit, Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, durch Untersuchung der festen Lösung, katalytische Zuckerinversion und Gefrierpunktserniedrigung mehr über die Natur der komplexen Substanzen zu erfahren und daraus den Chemismus der Veränderung zu erklären. Die Ausbeute an violetter Chromsulfat aus Chromsäure durch Reduktion wird sehr vergrößert, wenn die Reaktion bei tieferen Temperaturen stattfindet. Diese Tatsache, sowie die Beobachtung, daß violetter Chromsulfat in Atomverhältnissen durch Membranen dringt, während grünes Chromsulfat einen Überschuß von Schwefelsäure durch das Diaphragma passieren läßt, sprechen dafür, daß Hydrolyse der Grund der Farbänderung ist. Mit Hilfe der Zuckerinversion konnte dann gezeigt werden, daß der Endzustand und die Geschwindigkeit der Hydrolyse von der Temperatur abhängen. Die durch die Hydrolyse gebildete Säure läßt sich durch häufiges Schütteln mit einer Alkohol-Äthermischung oder durch Digerieren mit Chromoxyd beseitigen. In beiden Fällen wird die Hydrolyse durch Entfernen des einen Reaktionsproduktes beschleunigt. Dementsprechend beschleunigt ein Überschuß an Säure, indem er die Hydrolyse hemmt, die Rückverwandlung in violetter Chromsulfat und verzögert die Bildung des grünen Salzes. Wie der grüne Körper selbst basischer Natur ist, so zeigt auch die beim Ausfällen von Baryumsulfat aus grünen Chromlösungen von diesem mitgerissene grüne Substanz stark basische Eigenschaften. Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen ergeben, daß das in der grünen Lösung vorhandene Anion kein Chrom enthält. Alle diese Versuche stimmen darin überein, daß sie auf die Existenz eines grünen basischen Salzes hindeuten, in dem wenigstens 47 Proz. des Säureradikals durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, doch ist es unmöglich, dem basischen Salze irgend eine bestimmte Formel zu geben. Vielleicht existieren mehrere basische Verbindungen von verschiedenem Grade der Hydrolyse. Die in Freiheit gesetzte Säure scheint Schwefelsäure zu sein und nicht eine komplexe Säure. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 29.) n

Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds.

Von James Henry Walton jr.

Jodkalium zersetzt Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoff. Dieser Vorgang verläuft nach der für Reaktionen erster Ordnung aufgestellten kinetischen Gleichung, nur eine Molekelgattung (H_2O_2) erfährt also infolge des Umsatzes eine wesentliche Konzentrationsänderung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration der vorhandenen Jodionen, die als Katalysator wirken, proportional. Infolgedessen verzögert ein Zusatz von Stoffen, wie Jod und Quecksilberjodid, welche mit dem Jodion Komplexe bilden, die Reaktion, und zwar ist diese Reaktionsverzögerung der Konzentrationsabnahme des Jodions direkt proportional.

Auch ein Zusatz von Alkali hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit, aber er ändert gleichzeitig auch die Reaktionsordnung. Der Zusatz anderer Salze beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig. Kaliumchlorat und Kaliumnitrat z. B. haben gar keinen Einfluß. Dagegen beschleunigen Chlorkalium und Chlornatrium die Zersetzung ein wenig. Dies rührt wohl daher, daß auch die Chlorionen (und ebenso die Bromionen) für sich in gleicher Weise wie die Jodionen einen Zerfall von Wasserstoffsperoxyd bewirken. Doch findet die Zersetzung in Gegenwart dieser Salze bei gewöhnlicher Temperatur so langsam statt, daß sogar mit sehr konzentrierten Lösungen (1,5—2,0 Mol. für 1 l) keine genaue Messung möglich ist. Weder der Zusatz von Kaliumjodat, noch von Kaliumperjodat erhöht die katalytische Wirkung des Jodkaliums auf Wasserstoffsperoxyd. Daher kann die Wirkung des Jodkaliums auch nicht auf einer intermediären Jodat- oder Perjodatbildung beruhen. Dagegen macht Entstehen von freiem Jod und Kalilauge in dem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd und Jodkalium die Bildung von unterjodiger Säure oder deren Salz wahrscheinlich. Dieses würde dann mit dem überschüssigen Wasserstoffsperoxyd unmeßbar schnell unter Abspaltung von Sauerstoff die Jodionen zurückbilden. Leitfähigkeits- und Gefrierpunktmessungen zeigen, daß die in jedem Augenblick intermediär vorhandene Hypojoditmenge nur sehr klein sein kann. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 185.) n

Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen“. (Beobachtungen über Oberflächenhäutchen, Blasen, Emulsionen und mechanische Koagulation.)

Von W. Ramsden.

Bloßes Schütteln verschiedener Proteidlösungen bewirkt eine Abscheidung eines Teiles der gelösten Substanz in Gestalt häutiger Gebilde. So gelingt es, das gesamte Proteid der Lösung von Hühneriweiß zur Koagulation zu bringen und abzuscheiden. Die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung ist darin zu suchen, daß ohne jeden Verdampfungsvorgang an der freien Oberfläche aller Proteidlösungen sich mit verschiedener Geschwindigkeit feste oder sehr zähe Häutchen freiwillig bilden. Ähnliche Häutchen fester oder stark visköser Massen zeigen sich wie an freien Oberflächen auch an Trennungsf lächen zweier Flüssigkeiten, die, ohne besonders hohe Zähigkeit zu besitzen, beständige Emulsionen zu bilden vermögen. Die Erklärung dieser freiwilligen Entmischung vorher gelöster Stoffe an der freien Oberfläche liegt darin, daß der sich ansammelnde Stoff die Oberflächenspannung und mithin die Oberflächenenergie des Wassers zu erniedrigen vermag. Das Oberflächenhäutchen aller Proteidlösungen und vieler der verschiedenen Lösungen oder Suspensionen, die solche Häutchen bilden, zeigt eine besonders hohe Viskosität, die in dem Hauptteil der Lösung nicht herrscht. Das geht oft so weit, daß eine auf der Lösung schwimmende Magnetnadel das die Lösung enthaltende Gefäß in Rotation versetzen kann, wenn dieses auf Wasser schwimmt oder an einem feinen Draht aufgehängt ist und die Nadel durch einen Magneten abgelenkt wird. In Lösungen von Eialbumin, Saponin usw. entstehen die Häute mit großer Geschwindigkeit, in anderen (Serumalbumin, Ferriacetat, Mastix usw.) sind mehrere Minuten oder gar Stunden zur Herstellung dieser Zähigkeit erforderlich. Verdampfung beschleunigt die Entwicklung, ist aber nicht wesentlich dabei. Die Annahme, daß die beobachtete Anhäufung an der Oberfläche durch die Verminderung der Oberflächenenergie bedingt wird, wird durch Versuche gestützt, die mit wässrigen Lösungen ausgeführt wurden, welche gleiche Mengen zweier Substanzen enthielten, von denen jede für sich Häutchen zu bilden vermag. In solchen Gemischen wurde regelmäßig eine vorzugsweise Anhäufung der einen Substanz in dem mechanischen Oberflächenaggregat beobachtet. So verdrängten Gallensalze das Saponin, dieses Eialbumin und das wieder Karmin aus der Oberfläche. Auch verhalten sich Blasen, die aus gemischten Lösungen zweier Stoffe hergestellt wurden, deren jeder für sich Blasen mit deutlichen, scharf markierten Eigenschaften bildet, genau so, als ob sie aus einer Lösung von nur einer dieser Substanzen geblasen wären. Und zwar verdrängen sich die Stoffe aus der Oberfläche in der gleichen Reihenfolge, wie sie durch die obigen Versuche festgelegt war. (Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 336.) n

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1900. 24, 105.

Über die oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zersetzung von Jodoform.

Von W. B. Hardy und E. G. Millcock.

Lösungen von reinem Jodoform in Chloroform färben sich durch Freiwerden von Jod rasch purpurn. Die Bildung von freiem Jod erfordert die Gegenwart von Sauerstoff — allerdings in äußerst geringer Menge — und irgend einer Art strahlender Energie. Bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff bleibt die Lösung auch in hellem Tageslichte schwach gelb gefärbt. Aber auch bei Gegenwart von Sauerstoff zeigt die Lösung im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Die schöne Purpurfarbe bietet ein einfaches Mittel zur Messung der Oxydationsfähigkeit einer Strahlungsquelle, indem man die zu prüfende Lösung mit einer Jodlösung bestimmter Konzentration in Chloroform vergleicht. Stellt man ein Reagensglas mit der Lösung von Jodoform in Chloroform auf die Glimmerplatte, die 5 mg Radiumbromid bedecken, so färbt sich die Lösung tief purpurn. Ein Zeichen, daß die chemisch aktiven Strahlen Glas und Glimmer durchdringen. Da diese Strahlen ebenso durch schwarze Pappe, Aluminium und andere, für Lichtstrahlen undurchdringliche Substanzen gehen, scheinen die aktiven Strahlen des Radiums von denen des Lichtes verschieden zu sein. Ein Vergleich der Färbung von unbeschirmtem Radiumsalz und solchem, das zur Entfernung der α -Strahlen durch zwischengeschaltete Schirme verdeckt war, zeigte keinen Unterschied. Also scheinen die die positive Elektrizität transportierenden α -Strahlen bei diesem Vorgange unbeteiligt zu sein. Weitere Versuche zeigten, daß die beschriebene Einwirkung hauptsächlich durch die β -Strahlen hervorgerufen wird, d. h. durch den Strom negativer Elektronen. Andererseits geht daraus, daß auch dicke Bleischirme die Einwirkung nicht völlig aufheben, sicher hervor, daß auch die stark durchdringenden γ -Strahlen chemisch aktiv sind. Da man die γ -Strahlen als mit den Röntgenstrahlen identisch ansieht, wurde auch die Einwirkung der letzteren untersucht; sie erwiesen sich ebenfalls als aktiv. Ein genauer Vergleich der relativen Wirksamkeit von Licht, Radium- und Röntgenstrahlen kann nicht unternommen werden, doch zeigen die Versuche deutlich, daß das Licht bei weitem am stärksten aktiv ist. Die starke, auf viele Gewebe tödliche, physiologische Wirkung von Radiumstrahlen muß also mehr durch ihre große Durchdringungsfähigkeit als durch die Stärke ihrer Einwirkung veranlaßt werden. (*Ztschr. physik. Chem.* 1904. 47, 347.) *n*

Über die radioaktive Substanz, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist.

Von J. Elster und H. Geitel.

Da die Eigenschaft der Radioaktivität nicht auf das Thorium und die aus dem Uranpecherz gewonnenen Elemente beschränkt ist, sondern auch der Luft und tonhaltigen Erdarten zukommt, suchten die Verf. die Abhängigkeit des Gehaltes der Luft an Emanation von lokalen und klimatischen Verhältnissen zu verfolgen. Sie fanden, daß die Radioaktivität der Luft von der Nordseeküste nach dem Inneren des Kontinentes hin im allgemeinen zunimmt, um im Alpengebiete zu hohen Beträgen anzusteigen. — Die Aktivität des natürlich vorkommenden Tones durch chemische Mittel auf eine geringe Stoffmenge zu konzentrieren und so der Abscheidung des wirksamen Prinzipes näher zu kommen, erwies sich wegen der Geringfügigkeit der Wirkung des Ausgangsmaterials als kaum erreichbar. Dagegen fanden die Verf. in dem sogen. Fango, einem aus einer Sprudeltherme bei Baltaglia in Oberitalien gewonnenen feinen Schlamm, der zur Herstellung von Umschlägen und Bädern von dort importiert wird, ein Material, dessen Aktivität die von Tonen, welche in unseren Gegenden vorkommen, um das Drei- bis Vierfache übertrifft. Mit heißer, konzentrierter Salzsäure gelang es, das aktive Prinzip in Lösung zu bringen und es mit Baryumsulfat niederzureißen. Die Baryumsulfatfällung zeigte die 100—160-fache Aktivität des Ausgangsmaterials. Bei der Elektrolyse der aus dem Fango gewonnenen aktiven Lösung mit 2—4 V. zeigte das als Kathode dienende Kupfer- oder Platinblech eine sehr merkliche Aktivität, obgleich ein Überzug dem Auge kaum bemerklich war. Da eine Abnahme der Aktivität mit der Zeit sich nicht herausstellte, so scheint in beiden Fällen keinesfalls nur induzierte Aktivität vorzuliegen. Um die Natur der aktiven Substanz durch weitere Anreicherung festzustellen, reichten die von den Verf. verarbeiteten Fangomengen (etwa 20 kg) nicht aus. Doch gelang dies auf folgende Weise. Bringt man einen auf negatives Potential geladenen Draht wenige Stunden in ein Gefäß, dessen Boden mit radioaktiver Substanz bedeckt ist, so bekommt er die Fähigkeit, ebenfalls elektrizitätszerstreuend zu wirken. Diese induzierte Aktivität verliert sich in freier Luft wieder. Und zwar erfolgt dieses Abklingen bei den durch Radium induzierten Substanzen stets in der Weise, daß die Aktivität in einer Stunde auf etwa die Hälfte des Anfangswertes gesunken ist. Die Verf. fanden nun, daß die Aktivität von Metallstreifen, die durch Fangomeration, durch Emanation von Ackererde, von Bodenluft, sowie von atmosphärischer Luft aktiviert waren, in der gleichen Weise abklingt wie die durch Radiumemanation erzeugte, während die durch Thorium aktivierten Drähte etwa 3 mal so schnell ihre Fähigkeit, die Elektrizität zu zerstreuen, verlieren. Es ist also hierdurch wahrscheinlich gemacht, daß die Aktivität sowohl des Fangos, wie auch der Ackererde und

infolgedessen auch die Aktivität der Luft, und zwar sowohl der aus dem Boden gesaugten, wie der in der Atmosphäre enthaltenen, auf einem, freilich äußerst geringen Gehalte an Radium beruht. Da die Aktivität von Joachimsthaler Pechblende, von der 1 t etwa 1 g Radium liefert, 10 mal so groß ist wie die von Urankaliumsulfat, so würden 1180 t Fango verarbeitet werden müssen, um daraus 1 g Radium abzuschneiden. (*Physikal. Ztschr.* 1904. 5, 11.) *n*

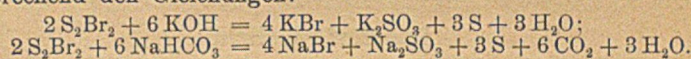
Über das Gleichgewicht $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons MgCl_2 + 2NH_4OH$.
Von W. Herz und G. Muhs. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1904. 38, 138.)
Zur Theorie katalytischer Reaktionen. Von Hans Euler. (*Ztschr. physikal. Chem.* 1904. 47, 353.)

2. Anorganische Chemie.

Über Bromschwefel.

Von G. Korndörfer.

Nimmt man zur Darstellung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brom diese Reaktion vor bei Gegenwart einer größeren Menge von Wasser, so verläuft sie, wie in der Literatur angegeben ist, nach dem Schema: $H_2S + Br_2 = 2HBr + S$. Verf. beobachtete aber, daß, wenn im Vergleiche zum angewandten Brom nur eine geringe Menge Wasser vorhanden ist, eine weitere Reaktion unter Bildung von Einfach-Bromschwefel S_2Br_2 eintrat. Die rote ölige Flüssigkeit, welche auftrat, nachdem durch Einleiten von H_2S der Geruch nach Brom vollständig verschwunden war, ließ sich im Scheidetrichter leicht von der darüberstehenden wässrigen Schicht trennen. Leicht zersetzt wird Bromschwefel durch verdünnte Kalilauge und Natriumbicarbonatlösung, entsprechend den Gleichungen:



Nebenbei dürfte aber auch noch eine geringe Menge einer Polythionsäure entstehen. (*Arch. Pharm.* 1904. 242, 156.) *s*

Die Extraktion der Radiumsalze.

Von G. Kroupa.

Radium kommt, soweit bis jetzt bekannt ist, nur in 2 Uranmineralien, dem Uranpecherz (Pechblende) und dem Carnotit, vor. Als Ausgangsmaterial dienen die Rückstände der Uranlaugerei des ärarischen Werkes St. Joachimsthal. Dieser Teil des Erzgebirges ist der einzige Fundpunkt des Radiums in Europa. Das Radium begleitet das Uran und das Baryum, kommt aber nicht mit Baryum in Mineralien vor, die kein Uran enthalten. Die Pechblende ist zwei- bis dreimal so aktiv wie metallisches Uran. 1 t Erz gibt nur 0,1—0,2 g Bromradium. Die Verarbeitung der Pechblende (Uranoxyduloxyd U_3O_8) geht in 3 Phasen vor sich. Die erste Phase ist die Extraktion des Urans nach dem Paterna-Verfahren: Rösten mit Soda und nachfolgende Laugung mit Schwefelsäure; die resultierende Lösung wird auf Uranpräparate verarbeitet, der ausgewaschene Erzrückstand, der früher fast wertlos war, wird jetzt sorgfältig gesammelt, da er 5—6 mal so große Aktivität besitzt wie das Uran. Über die Weiterverarbeitung hat J. Danne ausführliche Angaben gemacht. Die zweite Phase bezweckt die Trennung und Reinigung der zwei Substanzen, die das Radium, Polonium und Aktinium enthalten. Die Verarbeitung der Laugereirückstände erfolgt ebenfalls in einer Laugereianlage. Die Rückstände bestehen aus den Sulfaten von Calcium, Blei, aus Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd. Daneben finden sich in kleinen Mengen fast alle Metalle (Cu, Bi, Zn, Co, Ni, Mn, Vd, Sb, Tl, As, Ba, Ta, Nb) und die radioaktiven Substanzen als Sulfate. Man behandelt den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure. In Lösung gehen auch die Elemente Polonium und Aktinium. Polonium wird mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und aus dem Filtrate nach Oxydation das Aktinium mit Ammoniak gefällt. Der radiumhaltige Rückstand wird mit Wasser gewaschen und mit kochender konzentrierter Sodallösung behandelt zwecks Umwandlung der Sulfate in Carbonate. Durch Digestion mit Salzsäure entsteht eine Lösung, die das Radium und noch etwas Polonium und Aktinium enthält. Nach der Filtration fällt man mit Schwefelsäure, wodurch ein unreiner Sulfatniederschlag entsteht, welcher sich aus radioaktivem Baryum, Blei, Kalk und etwas mitgerissenem Aktinium zusammensetzt. 1 t Rückstände der Uranlaugerei gibt ungefähr 10—20 kg Sulfatgemisch, dessen Aktivität 30—60 mal größer ist als die des metallischen Urans. Die dritte Phase besteht in der Reinigung des Sulfatgemisches und Extraktion des Radiums daraus. Der Sulfatniederschlag wird durch Kochen mit Sodallösung wieder in Carbonat übergeführt, durch Salzsäure werden daraus Chloride hergestellt und durch Schwefelwasserstoff ein leichter Niederschlag von aktiven Sulfiden, die noch Polonium enthalten, erzeugt. Das Filtrat wird nach der Oxydation mit Kaliumchlorat mit Ammoniak gefällt. Die gefällten Hydroxyde und Oxyde sind sehr aktiv, enthalten aber immer noch etwas Aktinium. Aus dem ammoniakalischen Filtrate fällt man mit Soda die Erdalkalibcarbonate, die nachher in Chloride umgewandelt werden. Durch Behandeln dieses Chloridgemisches mit konzentrierter Salzsäure löst sich Calciumchlorid heraus, Baryum- und Radiumchlorid bleiben zurück. Die beiden letzten Chloride werden mit Wasser aufgenommen, mit Soda

gefällt und die Carbonate in die Bromverbindungen übergeführt. Es ergeben sich jetzt 8–10 kg radioaktives Brombaryum aus 1 t Laugereückständen. Die Trennung der beiden Bromide geschieht nun durch eine sehr häufig wiederholte fraktionierte Trennung der beiden Substanzen aus reinem Wasser und aus solchem mit Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Das Bromradium ist nämlich in Wasser etwas weniger löslich als das Brombaryum. Man hat vorläufig nur Chloride, Bromide, Nitrate usw. hergestellt; Radiummetall ist noch nicht gewonnen worden, man glaubt jedoch, daß es nach Bunsens Methode der Baryumdarstellung durch Elektrolyse sich werde darstellen lassen. Das Atomgewicht wird von Frau Curie zu 225 angegeben. Die Radiumsalze sind weiß, gehen jedoch später ins Gelbliche, auch Violette über, sie ähneln in ihrem Verhalten stark den Salzen des Baryums. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1904. 52, 107.)

Beiträge zur Kenntnis der Amalgame.

Von Wilhelm Kettenteil.

Es gibt folgende Bildungsweisen für Amalgame: 1. Elektrolyse der Metallsalze an Quecksilberkathoden; 2. Einwirkung des Amalgams eines Metalles mit großer Lösungstension auf die Lösung; 3. Zusammenbringen beider Metalle, event. unter Wärmezufuhr; 4. Behandlung einer Salzlösung eines Metalles, das edler ist als Quecksilber, mit metallischem Quecksilber; 5. Elektrolyse einer Quecksilberlösung mit einer Kathode des betreffenden Metalles. Im allgemeinen haben nur die ersten Methoden praktische Bedeutung zur Herstellung von Amalgamen. Besonders wichtig sind die beiden ersten Arten, da sie die Abscheidung eines Metalles aus der Lösung ermöglichen. Ordnet man die Metalle des natürlichen Systems nach ihrer Tendenz zur Amalgambildung, so erhält man 3 Klassen: Eine ausgesprochene Neigung dazu ist vorhanden bei den 2 ersten Gruppen. Bei den 2 nächsten Gruppen verschwindet sie fast völlig. Eine Mittelstellung nehmen die übrigen Metalle ein. Eine Amalgambildung der seltenen Erden bei der Elektrolyse ihrer Lösungen an Quecksilberkathoden findet nicht statt. Nach Nernst scheidet sich bei der Elektrolyse von Alkalisalzen bei ungefähr 1,4 V. kathodischer Spannung ein komplexes Ion ab, dem die Formel MH_2 zukommt²⁾. Man müßte also oberhalb dieses Punktes Amalgambildung mit $\frac{1}{3}$ Stromausbeute erhalten. Es konnte aber von diesem Punkte ab bis zu dem, wo sich das Metallion selbst abscheidet, keine Amalgambildung erzielt werden, auch nicht in Kältemischung, vielmehr trat nur Wasserstoffentwicklung auf. Als Grund dafür ist anzunehmen, daß bei diesen äußerst schwachen Strömen das gebildete Amalgam sich zu schnell zersetzt, also dem Nachweise entzieht. Die von Glaser³⁾ bei der Elektrolyse von Natrium, Baryum, Magnesium an Platinkathoden gefundenen Knicke in den Zersetzungskurven etwas oberhalb des Wasserstoffs befinden sich an derselben Stelle, wenn man Quecksilberkathoden verwendet, was in Übereinstimmung steht mit den analogen Untersuchungen von Coehn und Dannenberg⁴⁾ für Kalium. Daß sich mit Natriumamalgam unter Kalilauge ein Kaliumamalgam bildet, ist schon lange bekannt und war auch nach den Berthelotschen Zahlen für die Zersetzungswärmen der Alkali-amalgame zu erwarten. Es konnte aber gezeigt werden, daß man auch mit Kaliumamalgam unter Natriumhydroxyd Natriumamalgam darstellen kann. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 213.)

Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate.

Von Anton Skrabal.

Wird die Lösung von 50 g Ferrisulfat, welches vorher mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:6) versetzt wurde, im Wasserbade mit 300 g Glaubersalz allmählich erhitzt, so verschwindet nach und nach die dunkle Färbung des hydrolytisch gespaltenen Ferrisulfates, um einer helleren Platz zu machen. Gleichzeitig fällt ein gelblich weißes Salz nieder. Nachdem eine reichliche Ausscheidung des letzteren erfolgt ist, läßt man noch über Nacht erkalten, setzt zu dem Kristallbrei eine große Menge Wasser und saugt ab, wäscht das Salz ganz wenig mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit Äther und trocknet es zwischen Filtrierpapier. Die Analyse des Salzes ergab die Zusammensetzung: $2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$. Das Salz ist daher ein basisches, und es kommt ihm die Konstitutionsformel $Fe \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \\ OH \end{matrix} + 3H_2O$ zu. Es ist mikro-

kristallinisch, weiß mit einem Stich ins Strohgelbe und seidenglänzend. Das Salz ist in bezug auf seine Zusammensetzung identisch mit dem Sideronatrium. — Werden 100 g Glaubersalz im Wasserbade bis zum Zerfließen erhitzt, hierauf mit einer Lösung von 10 g Ferrisulfat und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so wird bei weiterem Erhitzen die Flüssigkeit immer lichter, endlich unter Fällung eines weißen Salzes farblos. Man läßt hierauf erkalten, versetzt mit viel Wasser und saugt vom Niederschlag ab. Letzterer wird mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol, hierauf mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Salz hat die Zusammensetzung: $3Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot 6H_2O$; seine Konstitutionsformel ist: $Fe \equiv (SO_3Na)_3 + 3H_2O$. Das Salz ist mikrokristallinisch und von rein

²⁾ D. chem. Ges. Ber. 1897. 30, 1547. ³⁾ Ztschr. Elektrochem. 1898. 4, 355.

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 1901. 31, 609.

weißer Farbe. Ein natürlich vorkommendes Salz von derselben Zusammensetzung und ein Begleiter des Sideronatriums ist Frenzels Gordaït oder Mackintoshs Ferronatrium, welche letzterer Bezeichnung die Priorität gebührt. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 319.)

Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen.

Von Emil Schaefer.

Die Arbeit des Verf. ist eine kritische Nachprüfung der Arbeiten Hallopeaus betreffs der Kaliumwolframbronzen und eine Wiederholung einiger der von v. Knorre ausgeführten Versuche. Auf Grund seiner diesbezüglichen Versuche glaubt Verf., in Übereinstimmung mit den Angaben v. Knorres den Beweis erbracht zu haben, daß nur eine einzige Kaliumbronze, und zwar von der Formel $K_2W_4O_{12}$, existiert, und daß für die von Hallopeau angegebenen Bronzen⁵⁾ mit den Formeln $K_2W_3O_9$ bzw. $K_2W_5O_{15}$ nicht der geringste Anhaltspunkt vorliegt. Diesem ersten Teile der Arbeit folgen Mitteilungen über weitere Versuche zur Darstellung neuer Bronzen und mehrfach saurer wolframsaurer Salze. Um ferner endgültig entscheiden zu können, welche der beiden Formeln für die Parawolframate in Betracht kommt, hat Verf. noch einige Parawolframate von Metallen mit relativ hohem Atomgewicht dargestellt. Den Schluß der Arbeit bildet die Beschreibung der Gewinnung von Para- und Meta-wolframatenauf elektrochemischem Wege. (Ztschr. anorg. Ch. 1904. 38, 142.)

Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure.

Von F. A. Gooch und R. W. Curtis.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff auf Vanadinsäure ist der erreichte Grad der Reduktion, wie bei einem umkehrbaren Prozeß zu erwarten war, von der Konzentration abhängig. Die Verf. zeigen, daß Chlorwasserstoffsäure sogar in der Kälte das Vanadin bis zum Tetroxyd reduzieren kann, daß aber unter keinen Umständen die Reduktion weiter geht. Ferner zeigte es sich, daß Bromwasserstoffsäure, die bei kleinen Konzentrationen eine sichere Reduktion bis zum Tetroxyd bewirkt, leicht auch bis nahe zum Trioxyd reduzieren kann. Die Jodwasserstoffsäure vermag die Vanadinsäure je nach der Konzentration entweder bis zum Trioxyd oder bis zum Tetroxyd zu reduzieren. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 246.)

Über die Darstellung von Baryumnitrit. (Erwiderung an W. Meyerhoffer.) Von Otto N. Witt und Kurt Ludwig. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 382.)

Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darstellung reinen Gadoliniumoxyds. Von R. Marc. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 121.)

Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff. Von W. Plotnikow. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 132.)

3. Organische Chemie.

Untersuchungen

in der Glycerinsäurereihe. I. Über *d*- und *l*-Glycerinsäure.

Von C. Neuberg und M. Silbermann.

Bei Versuchen über die Einwirkung von Kalk auf *d*-Glykuronsäure haben C. Neuberg und W. Neimann neben anderen Produkten optisch aktive Glycerinsäure erhalten, deren Baryumsalz eine spezifische Drehung von $+17,1^\circ$ aufwies. Für das entsprechende Salz der *d*-Säure gaben Frankland und Appleyard⁶⁾ nur $[\alpha]_D = -10,01^\circ$ an. Da die analytischen Daten keinen Zweifel an der Reinheit der stärker drehenden, aus *d*-Glykuronsäure erhaltenen Verbindung lassen, haben die Verf. versucht, durch Darstellung von optisch aktiver Glycerinsäure auf rein chemischem Wege den bestehenden Widerspruch aufzuklären. Die Spaltung der inaktiven Glycerinsäure gelingt leicht nach der Alkaloidmethode (mittels Brucins). Die Verf. erhielten so glycerinsaures Baryum, von dem eine Lösung von 0,7704 g in 10 ccm eine Drehung von $[\alpha]_D = -17,38^\circ$ ($\alpha = 1,34^\circ$) aufwies. Mithin ist an der Reinheit der oben genannten Verbindung nicht zu zweifeln. — Aus den Mutterlauge von dem *d*-glycerinsauren Brucin erhielten die Verf. noch eine *l*-Glycerinsäure, deren Baryumsalz im höchsten Falle $[\alpha]_D = +8,75^\circ$ ($\alpha = 1,20^\circ$, $c = 13,71$) zeigte. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 339.)

Überführung von Diaminopropionsäure in Isoserin.

Von Alexander Ellinger.

Bei der Einwirkung von Silbernitrit auf das Monobromhydrat der Diaminopropionsäure konnte Verf. (nach den bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen) aus den Reaktionsprodukten verhältnismäßig leicht Isoserin gewinnen, während der Nachweis von Serin noch nicht gelungen ist. Die Ausbeute an der Oxyaminosäure betrug zwar nur etwa 20 Proz. der theoretischen Menge; da aber Nebenreaktionen zweifellos nicht im Spiele sind, so dürfte die Umsetzung im wesentlichen nach folgender Gleichung verlaufen: $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + HBr + AgNO_2 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH + AgBr + N_2 + H_2O$. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 335.)

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. 1898. 3. Sér. 19, 746; 1899. 3. Sér. 21, 267; Ann. Chim. Phys. 1900. 7. Sér. 19, 106; Chem.-Ztg. 1898. 22, 955.

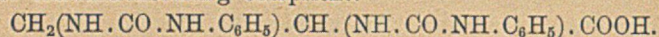
⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 1893. 63, 298.

Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe.

II. Die Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin.

Von C. Neuberg und M. Silbermann.

Auch die Verf. berichten, wie vorstehend Ellinger, über die Umwandlung der α,β -Diaminopropionsäure in Isoserin, die sie erzielten durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Chlorhydrat der Diaminopropionsäure. Zugleich beschreiben sie die bisher unbekanntene Phenylcyanatverbindung der Diaminopropionsäure (Schmelzp. 214°, korr.), die durch Addition von 2 Mol. Phenylcyanat an die Diaminosäure entsteht und der Zusammensetzung entspricht:



(D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 341.)

 β

Über asymmetrische Synthese.

Von W. Marckwald.

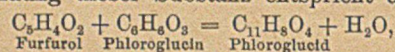
Verf. zeigt, daß aus der Methyläthylmalonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure unter asymmetrischen Reaktionsbedingungen direkt optisch aktive Valeriansäure dargestellt werden kann; somit dürfte die erste „asymmetrische Synthese“ durchgeführt sein. Auf die theoretischen Ausführungen des Verf. kann hier nicht eingegangen werden. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 349.)

 β

Über die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids.

Von W. Goodwin und B. Tollens.

Eingehendere Untersuchungen des aus Furfurolösungen mit Phloroglucin entstehenden Niederschlages führen die Verf. zu der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$. Die Bildung dieser Substanz entspricht der Gleichung:



Furfurol Phloroglucin Phloroglucid

und nicht der früher von Kröber und Tollens vermuteten Gleichung:



Die Verf. betonen aber, daß es bei der Pentosanbestimmung gar nicht auf die Zusammensetzung des obigen Niederschlages ankommt, da die Phloroglucidmengen, welche aus Arabinose und Xylose entstehen und auf diese Pentosen und auf die Pentosane berechnet werden, durch den Versuch bestimmt und von etwaigen Formeln oder Prozentzusammensetzungen des Phloroglucides unabhängig sind. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 315.)

 β

Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen.

Von P. Pfeiffer und K. Schnurmann.

Läßt man bei gewöhnlicher oder höchstens Wasserbad-Temperatur Grignardsches Reagens auf gewisse Metallhalogenide einwirken, so erfolgt, gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung: $\text{MX}_n + m\text{RMgX} = \text{MR}_m\text{X}_{n-m} + m\text{MgX}_2$, Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- bzw. Arylreste. Diese Reaktion haben die Verf. auf Zinn- und Antimonhalogenide bisher angewandt, und sie beschreiben in vorliegender Mitteilung die Darstellung von Tetraäthylzinn, Tetraphenylzinn und Tribenzylzinnchlorid. Die beiden ersteren Körper sind schon früher erhalten worden, Benzylzinnverbindungen sind neu. Das Tribenzylzinnchlorid ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$)₃SnCl stellt glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzp. 127–130° dar. Kocht man das Chlorid in wässriger Aufschlammung mit Ammoniak oder Soda, so bildet sich unter Chlorverlust ein aus Ligroin gut kristallisierender Körper, der wohl ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$)₃Sn.OH ist. — Bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Äthylmagnesiumjodid entsteht u. a. Triäthylantimonchlorid ($\text{SbCl}_5 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 + 3 \text{MgClJ}$), welches als Jodid in Form langer, farbloser, prismatischer Nadeln vom Schmelzp. 70,5° isoliert wurde. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 319.)

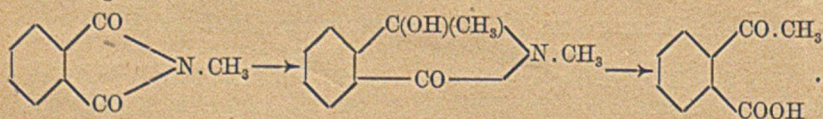
 β

Über die Einwirkung

magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Phthalimide.

Von Franz Sachs und Al. Ludwig.

Nach den Versuchen der Verf. verläuft die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Phthalimide in fast allen Fällen nach folgendem Schema:



1 Mol.-Gew. Alkylphthalimid reagiert nur mit 1 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung; als Endprodukt beim Erhitzen mit Säure wird eine Acylbenzoesäure gebildet. Einige der von den Verf. erhaltenen Additionsverbindungen sind recht unbeständig, sie lassen sich nicht umkristallisieren und zerfließen bei längerem Liegen zu einem Öl. Aus Äthylphthalimid und Äthylmagnesiumbromid wurde eine gut kristallisierte Substanz erhalten, die sich von dem Ausgangsprodukte durch den Mehrgehalt von C_2H_5 unterscheidet. Näher beschrieben wird die Einwirkung von Methyl-, Äthyl- und Phenylmagnesiumbromid auf Äthylphthalimid bzw. auf Äthylsaccharin. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 385.)

 β

Einige Additionsreaktionen der Sulfinsäuren.

Von Elmer P. Kohler und Marie Reimer.

Die Verf. haben gefunden, daß sich Sulfinsäuren mehr oder weniger leicht mit Aldehyden, Δ -1,2-ungesättigten Säuren und Δ -1,2-ungesättigten Ketonen verbinden. Mit gesättigten Ketonen gelang es den Verf. nicht, Additionsprodukte zu bekommen. Die durch Vereinigung von Aldehyden und Sulfinsäuren erhaltenen 1,1-Oxysulfone sind sehr unbeständige Substanzen. Wenn sie sich nicht von nichtflüchtigen Aldehyden ableiten, verändern sie sich langsam an der Luft, selbst wenn sie vollkommen rein und trocken sind, indem der Aldehyd verdampft, während die Sulfinsäure Oxydation erleidet. In Lösung dissoziieren alle rasch in ihre Komponenten, daher können sie nur in Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses des einen Bestandteiles aufbewahrt werden. Dies ist eine Erklärung dafür, warum diese Substanzen nicht durch die Einwirkung von Alkalien auf die Halogensubstitutionsprodukte von Sulfonen erhalten werden können. Sobald sich eine Sulfinsäure mit einer α,β -ungesättigten Säure oder einem α,β -ungesättigten Keton verbindet, geht die Sulfongruppe unabänderlich in die β -Stellung. Die sich ergebenden Produkte sind beständige Substanzen, welche gut kristallisieren und zur Identifizierung ganz kleiner Mengen von ungesättigten Ketonen benutzt werden können. Sie sind gegen Alkalien sehr empfindlich, welche die Sulfinsäure glatt abspalten und die gesättigte Verbindung wieder erzeugen. Ketone, welche Doppelbindungen in der α,β -Stellung besitzen, verbinden sich in der Kälte mit 1 Mol. der Sulfinsäure. Die entstehenden ungesättigten Sulfone verbinden sich mit Brom. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 163.)

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen.

Von Hans Th. Bucherer.

Faßt man die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Tatsachen zusammen, so gelangt man nach dem Verf. zu der Erkenntnis, daß diese zwar nach mehr als einer Richtung noch der Erweiterung und Ergänzung fähig sind, daß aber als ein sowohl wissenschaftlich, wie technisch bemerkenswertes Ergebnis der ihnen zugrunde liegenden Untersuchungen anzusehen sind die folgenden 3 Hauptsätze: 1. Durch wässrige Bisulfidlösungen werden aromatische Amidoverbindungen unter Abspaltung von Ammoniak in neue, bisher unbekannte Substanzen übergeführt, die durch Behandlung mit verseifend wirkenden Mitteln, vorzüglich Alkalien, in schweflige Säure und die den Amidoverbindungen entsprechenden Hydroxylverbindungen gespalten werden und demgemäß als Schwefligsäureester aromatischer Hydroxylverbindungen anzusehen sind. 2. Durch wässrige Bisulfidlösungen werden aromatische Hydroxylverbindungen in die nämlichen schwefligsäurehaltigen Substanzen, wie unter 1. erwähnt, übergeführt, also der Auffassung der letzteren als Schwefligsäureester entsprechend esterifiziert. 3. Durch wässrige Ammoniumsulfidlösungen in Gegenwart von Ammoniak werden aromatische Hydroxylverbindungen in die entsprechenden Amidoverbindungen übergeführt, ein Vorgang, der durch eine vorhergehende Bildung von Schwefligsäureestern als vermittelt anzusehen ist. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 49.)

 δ

Derivate des Safrols und

seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron.

Von H. Thoms und A. Biltz.

Als Ausgangsmaterial diente Dihydrosafrol, welches durch Umagerung von Safrol und Hydrierung des so erhaltenen Isosafrols gewonnen wurde. Daraus wurde durch Nitrierung ein Mono- und Dinitrodihydrosafrol erhalten; letzteres, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$, kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 121°. Eine dritte Nitrogruppe läßt sich in die Molekel des Dihydrosafrols nicht einführen. Durch die Überführung des Nitrodihydrosafrols in das Nitrodihydromethyleugenol einerseits und in das, aus dem Asaron erhaltliche, (1)-Propyl-(4)-methoxy-(3,6)-benzochinon andererseits konnten die Verf. die verwandtschaftlichen Beziehungen der drei Phenoläther Safrol, Eugenol und Asaron erweisen. (Arch. Pharm. 1904. 242, 85.)

 δ

Über die Konstitution der Cumarinsäure.

Von W. Borsche.

Die *o*-Oxyzimtsäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, existiert bekanntlich in zwei isomeren Formen, die als Cumarinsäure und Orthocumarinsäure bezeichnet werden. Beide unterscheiden sich vor allem dadurch, daß die Cumarinsäure nur in wässriger oder alkoholischer Lösung in Form ihrer Salze beständig ist, aus diesen in Freiheit gesetzt aber sogleich in ihr Anhydrid, das Cumarin, übergeht, während die Orthocumarinsäure unschwer in freiem Zustande erhalten wird. Sie kann nur auf Umwegen in ein Anhydrid verwandelt werden, und dieses erweist sich dann als identisch mit dem Anhydrid der Cumarinsäure. Verf. zeigt nun in vorliegender Arbeit (teilweise in Gemeinschaft mit Streitberger) mit Hilfe des Benzolazocumarins, daß die Cumarin- und Cumarinsäure die gleiche Struktur besitzen und als die beiden möglichen stereomeren Formen der *o*-Oxyphenylacrylsäure zu betrachten sind. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 346.)

 β

Über eine einfache Bildung

von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α -Methylstilben.

Von Carl Hell.

Die genannten Körper, Stilben, Mono-4-methoxystilben (glänzende Blättchen vom Schmp. 135—136°) und α -Methylstilben erhielt Verf. sehr leicht durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldehyd, Anisaldehyd bzw. Acetophenon. Im ersten und letzten Falle wurden auch die als Zwischenkörper entstehenden Carbinole, Phenylbenzylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, bzw. Phenylbenzylmethylcarbinol, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, isoliert; letzteres ist so beständig, daß es selbst unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliert werden kann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 453.) β

α -Amidobenzhydrazid und Abkömmlinge desselben. Von C. Thode. (Journ. prakt. Chem. 1904. 69, 92.)

Zur Nitrierung des Anthracens. Von J. Meisenheimer und E. Connerade. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 330, 133.)

Zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Ketone. Von C. Harries. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 330, 185.)

Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. (5. Abhandlung.) Von Rudolph Fittig. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 330, 292.)

Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte. Von Th. Zincke. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 330, 361.)

Kondensation von Aldehyden und Lactonen mit zweibasischen Säuren. Von R. Fittig. I. Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure. Von Ludwig Batt. II. Kondensation von Benzaldehyd mit Itakonsäure. Von Karl Bock. III. Kondensation von Valerolacton mit Bernsteinsäure. Von Harry Salomon und Georg Wernher. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 331, 151.)

Untersuchungen in der Thiopyrinreihe. Von A. Michaelis. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 331, 197.)

Über Thio- und Selenoderivate von *N*-Alkylpyridonen und -lutiden. Von A. Michaelis und A. Hölken. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 331, 245.)

Über Anthrachinon- α -monosulfosäure. Von M. Dünschmann. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 331.)

Über Nitrosobenzoesäuren. Von Friedrich J. Alway. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 333.)

Die Synthese des Nencki-Sieberschen Resaceteins. Von Carl Bülow und Const. Sautermeister. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 354.)

Darstellungen und Eigenschaften eines Abbauproduktes des Epinephrins. Von John J. Abel. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 368.)

Das Verhalten des *p*-Aminoacetophenons gegen Aldehyde. Von M. Scholtz und L. Huber. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 390.)

Über einige aromatische Betaïne. II. Mitteilung über Betaïne. Von R. Willstätter und W. Kahn. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 401.)

Über gewisse Additionsverbindungen, die sich vom *o*-Benzochinon ableiten. Von C. Loring Jackson und Horace C. Porter. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 89.)

Die Einwirkung von Alkoholen auf die Tetrazoniumchloride, die sich vom Benzidin und vom *o*-Tolidin ableiten. Von J. H. C. Winston. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 119.)

Einige Δ_2 -Keto-R-hexenderivate. Von James B. Garner. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 143.)

Über einige Reaktionen in der Urazolreihe. Von S. F. Acree. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 185.)

Über alkylierte *d*-Butylthioharnstoffe und Harnstoffe. Von W. Urban. (Arch. Pharm. 1904. 42, 81.)

Über das Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation. Von H. Thoms. (Arch. Pharm. 1904. 42, 95.)

Über einige Derivate des Asarons. Von R. Beckström. (Arch. Pharm. 1904. 42, 98.)

4. Analytische Chemie.

Beiträge zur chemisch-technischen Analyse.

Von G. Lunge.

Die in der vorliegenden sehr ausgedehnten Veröffentlichung mitgeteilten Arbeiten sind in erster Linie unternommen worden, um den ausübenden technischen Chemikern mit Rat an die Hand zu gehen. Sie bringen eine Fülle von Beobachtungen über die verschiedensten Gegenstände. Zuerst werden besprochen Apparate für Maßanalyse, und zwar im einzelnen die Beschaffenheit des Glases, das Verhalten von Kautschuk zu Vaseline gegenüber Jod und Chamäleon, Anwendung des wahren Liters (die Verf. befürwortet) und seiner Unterabteilungen, Ablesung der Büretten (Verf. bedient sich der Göckelschen Blende). Der zweite Abschnitt behandelt die Indikatoren, nämlich Phenolphthalein, Nitrophenole, Ferrisalicilat (mit diesem von Wolff empfohlenen Indikator erhält man bei einiger Übung allerdings ganz gute Resultate, doch hat er durchaus keinen Vorzug vor dem Methylorange). Im dritten Abschnitte werden die Ursubstanzen für Alkalimetrie und Azidimetrie besprochen: Kaliumbijdodat, Kaliumtetroxalat, Natriumoxalat und Soda. Verf. hält die Soda (nach Erhitzen im Sandbade auf etwa 300°) für die

sicherste und genaueste (auch billigste) Ursubstanz für Azidimetrie und Alkalimetrie und erklärt diese Methode wegen der Anwendbarkeit des Methylorange als die einfachste und am schnellsten auszuführende zur Einstellung von Normalsäuren. Den Gegenstand des vierten Abschnittes bildet die Jodometrie; Verf. erörtert darin die Stärkelösung, Vergleichung von Thiosulfatlösung und Arsenlösung gegenüber Jodlösung, Kaliumbijdodat als Ursubstanz für Jodometrie, Titerstellung der Jodlösung (das Kalmannsche Verfahren gibt unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln, die näher erörtert werden, einigermaßen gute Resultate). Der letzte Abschnitt der Arbeit ist den Ursubstanzen für Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung (Chamäleon) gewidmet; besprochen werden metallisches Eisen, Oxalsäure bzw. Oxalate, Wasserstoffsperoxyd. (Ztschr. angew. Chem. 1904. 17, 195, 225, 265.) β

Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat.

Von Max Schlötter.

Jodate und Chlorate lassen sich durch Hydrazinsulfat quantitativ reduzieren. Bei Jodaten ist die Reduktion fast augenblicklich, bei Chloraten erfordert sie mehrstündiges Kochen. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 184.) δ

Eine neue Methode zur Bestimmung des freien Kalkes und des sogenannten „totgebrannten“ Kalkes.

Von Edward H. Kaiser und S. W. Forder.

Die Methode beruht auf der Tatsache, daß nicht gebundener Kalk, d. i. freier Kalk, sich fast augenblicklich mit Wasser verbindet, da ja auf basische Calciumsilicate Wasser viel langsamer einwirkt. Das Verfahren ist nun folgendes: Eine abgewogene Menge der Substanz (Portlandzement, basische Phosphatschlacken und dergl.), 0,2—0,5 g, wird zuerst in einem Platintiegel erhitzt, um die Feuchtigkeit zu vertreiben, oder bei Zementen erhitzt man auf dem Gebläse wenige Minuten, um alles Kohlendioxyd zu verjagen, und nach dem Erkalten wägt man in einem Exsikkator wieder. Ein paar Tropfen destilliertes Wasser, welches frisch gekocht worden ist, werden hinzugegeben, und der Tiegel wird in einen Messingkasten eingesetzt, der eine zylindrische Form besitzt und einen aufgeschraubten Deckel hat, durch den zwei Rohre hindurchgehen. Den Kasten stellt man in ein Luftbad und läßt die Temperatur auf 85° steigen, auf welcher man etwa 30 Min. verweilt. Danach wird langsam ein Luftstrom durch den Apparat gesaugt und auf 185° erhitzt. Die Luft wird von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit vorher befreit. Nach 30 Min. wird der Apparat auseinander genommen und der Tiegel in einen Exsikkator gestellt und nach dem Erkalten gewogen. Die Gewichtszunahme ist das Gewicht des vom ungelöschtem Kalk zur Bildung von Calciumhydroxyd aufgenommenen Wassers. Die Verf. haben an verschiedenen kalkhaltigen Materialien die Methode erprobt. (Amer. Chem. Journ. 1904. 31, 153.) γ

Über die Bestimmung des Atomgewichtes seltener Erden.

Von Wilhelm Wild.

I. Durch Titration. Bei Gelegenheit der Fraktionierung größerer Mengen Yttererden arbeitete Verf. eine Titriermethode aus, die einerseits bequem und schnell ausführbar ist, andererseits genaue, mit der gewichtsanalytischen übereinstimmende Resultate liefert. Verf. fand, daß die Oxyde der seltenen Erden im engeren Sinne, also des Lanthans, Didyms, Samariums, Yttriums, Erbiums, Ytterbiums usw., sämtlich leicht, selbst in stark verdünnter Schwefelsäure (z. B. $\frac{1}{10}$ -normal) gelöst werden. Zur Ausführung der Titrierung löst man eine kleine Menge, z. B. 0,1 g des Oxyds, welches zweckmäßig durch starkes Ausglühen des aus saurer Lösung mit Oxalsäure heiß ausgefallenen Oxalates hergestellt wird, in einer genau gemessenen Menge, z. B. in 30—40 ccm, $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure unter Erhitzen auf, fügt etwa 5 ccm Kaliumoxalatlösung (1:5) hinzu und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Kaliumoxalatlösung muß selbstverständlich auf Neutralität geprüft sein. Bezeichnet *m* das Gewicht der angewandten Menge Substanz in g, *n* die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure, *R* das gesuchte Atomgewicht, so gilt unter Berücksichtigung des Faktors $\frac{SO_3}{2} = 0,004$ folgende Gleichung: $R_2O_3 : 3SO_3 = m : 0,004 n$, folglich $R_2O_3 = \frac{3SO_3 m}{0,004} = \frac{240 m}{0,004}$ oder $R = 30000 \frac{m}{n} - 24$. Anstatt mit Kaliumoxalat könnte die Fällung auch mit einer genau gemessenen Menge titrierter Oxalsäure vorgenommen werden. II. Durch Gewichtsanalyse. Nachdem Verf. gefunden hatte, daß die neutralen, durch wiederholtes Umkristallisieren erhaltenen Sulfate durch Kaliumoxalat als völlig neutrales Oxalat gefällt werden, gelangte er zu der Erkenntnis, daß in der Tat, wenn man nach den Vorschriften von Krüß γ) verfährt, also die Temperatur auf 360° hält, nicht allein bei Lanthan, sondern auch bei Didym, Samarium, selbst bei Yttrium dem Sulfat immer saures Sulfat beigemischt war. Wurde indessen die Temperatur auf 450—500° gesteigert, so wurden die Sulfate, auch das Lanthansulfat, neutral, blieben aber völlig wasserlöslich und wurden nicht weiter zersetzt. Verf. verfährt nun folgendermaßen. Zur bequemen Erzielung einer Temperatur von etwa 450° setzt er einen kleinen Platintiegel von 4 cm Höhe und

 γ) Ztschr. anorg. Chem. 1893. 3, 44.

3—3,5 cm Durchmesser, in welchem die Bestimmung ausgeführt wird, in einen größeren Tiegel von 8 cm Höhe und 7 cm Durchmesser, in welchem in einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ cm vom Boden eine Tonplatte eingesetzt ist. Der äußere Tiegel wird mit einem gewöhnlichen kräftigen Bunsenbrenner erhitzt. Für die Wägungen wird wegen der starken Hygroskopizität der wasserfreien Sulfate der kleine Platintiegel in ein Wägegölchen mit eingeschlifffenen Stöpsel gesetzt. Man kann auf diese Weise auch die gewichtsanalytische Bestimmung ziemlich rasch und sicher ausführen. (*Ztschr. anorg. Chem.* 1904. 38, 191.) δ

Über die Bestimmung der Borsäure als Phosphat.

Von F. Mylius und A. Meusser.

Die Verf. machen darauf aufmerksam, daß zur analytischen Bestimmung der Borsäure ihre Verbindung mit Phosphorsäure, eine in Wasser unlösliche, weiße, glühbeständige Substanz von der Zusammensetzung BPO_4 (wahrscheinlich $\frac{BO}{PO_2} > O$) geeignet erscheint. Die Überführung der Borsäure in dieses Borylphosphat für den Zweck der quantitativen Analyse ist nur ausführbar, wenn es gelingt, 1. die Borsäure im alkoholischen Destillate völlig vor Verlusten beim Eindampfen zu schützen und 2. das Borylphosphat in wägbarer Form zu isolieren. Die erste Forderung kann nach der Verf. Versuchen dadurch erfüllt werden, daß man dem alkoholisch-wässrigen Destillate der Borsäure vor dem Eindampfen außer der Phosphorsäure einen Überschuß von Ammoniak beimischt, durch welchen der Borsäureester verseift wird. Weiter gelingt es durch stundenlanges Erwärmen des Abdampfrückstandes auf 400° in einem Strom von Wasserdampf, das Borylphosphat von den Verunreinigungen zu befreien, so daß es als BPO_4 zur Wägung gebracht werden kann. Die Verf. sind der Ansicht, daß das Bor in jeder anorganischen und organischen Substanz durch Überführung in Borylphosphat mit einer für den praktischen Gebrauch hinreichenden Genauigkeit bestimmbar ist. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 397.) β

Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessungen.

Von A. Wohl.

Verf. hat das von ihm vorgeschlagene Verfahren der Gasanalyse mittels Druckmessung⁸⁾ nunmehr auch auf die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe und auf die Verbrennungsanalyse angewandt. Er beschreibt in vorliegender Arbeit zunächst ein bequemes Verfahren, bestimmte, nach ihrem Partialdrucke bemessene Gasmengen in Gaskolben einzuführen, weiter besonders eingehend die Ausführung der eben genannten Anwendungsarten, die sein Verfahren zu einer allgemeinen gasanalytischen Methode machen. Die Einzelheiten der interessanten Arbeit können in einem kurzen Referate nicht wiedergegeben werden. (*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 433.) β

Über die Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen.

Von A. Wohl.

Die übliche Art der Berechnung von Verbrennungsanalysen von Gasen ist, wie Verf. des näheren ausführt, nicht genau. Bei Gasen, die der Avogadro'schen Regel nicht streng gehorchen, dürfen Volumengleichungen nur unter Berücksichtigung des experimentell gefundenen, wirklichen Molekularvolumens aufgestellt werden. Verf. leitet folgende genaue Gleichungen ab (in denen K die Kontraktion, CO_2 die gebildete Kohlensäure, O den verbrauchten Sauerstoff bezeichnet):

$$\begin{aligned} H &= 1,0005 K - 1,0017 O - 0,0060 CO_2 \\ CO &= 0,3329 K - O - 1,3394 CO_2 \\ CH_4 &= 0,3336 K + 1,0020 O - 0,3340 CO_2 \end{aligned}$$

Um aber die Rechnung unter Beibehaltung der gewöhnlichen Form der Gleichungen im wesentlichen genau auszuführen, gibt Verf. folgende einfache Formeln: $H = K - O - 0,006 CO_2$

$$\begin{aligned} CO &= \frac{1}{3}K - O + \frac{1}{4}CO_2 + 0,006 CO_2 \\ CH_4 &= -\frac{1}{3}K + O - \frac{1}{3}CO_2. \end{aligned}$$

(*D. chem. Ges. Ber.* 1904. 37, 429.) β

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahlmethode.

Von Robert Banks Gibson.

In einer vor kurzem von Kutscher und Steudel veröffentlichten Abhandlung⁹⁾ ist die Zuverlässigkeit der Kjeldahlmethode zur Bestimmung des Stickstoffs in verschiedenen organischen Verbindungen von physiologisch-chemischer Bedeutung in Frage gezogen worden. Die Kjeldahlmethode wird in fast jedem Laboratorium anders ausgeführt. Verf. hält die Erhaltungsdauer, welche obige Autoren anwendeten, für zu kurz (hierauf ist bereits durch den Ref. der betr. Arbeit von Kutscher und Steudel im „Chemischen Repertorium“ der „Chemiker-Zeitung“ a. a. O. hingewiesen worden); er empfiehlt die Gunningsche Modifikation der Kjeldahlmethode (mit Kaliumsulfat) und hat nach dieser mehrere Stickstoffbestimmungen in Nahrungsmitteln, Harn, Fäces, Proteiden usw. ausgeführt. Die Zersetzung der Substanz wurde mit 20 ccm Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat herbeigeführt, die Endtitrationen geschahen mit $\frac{n}{5}$ - oder $\frac{n}{10}$ -Lösungen. Die Zeitdauer, während welcher die Flaschen (zum Sieden) erhitzt wurden, schwankten beträchtlich. Das Erhitzen

wurde jedoch stets noch einige Zeit fortgesetzt, nachdem die Flüssigkeiten farblos geworden waren. Verf. hat Harnsäure, Hippursäure, Leucin, Tyrosin, Urethan, Thioharnstoff, Phenylmethoxypprimidin und o-Aminobenzoesäure, auch Caseinogen auf ihren Stickstoffgehalt auf diese Weise geprüft und befriedigende Resultate selbst bei dem Caseinogen erhalten. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 1904. 26, 105.) γ

Verbessertes Azotometer zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs und der Harnsäure im Harn.

Von Adolf Jolles.

Der Harnstoff wird im Azotometer nach Ausfällung anderer Substanzen mit Phosphorwolframsäure bestimmt. Harnsäure wird zunächst durch Ammoniumacetat und Ammoniak gefällt, der Niederschlag wird mit Ammoniumcarbonat gewaschen, mit Magnesia bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, dann angesäuert und mit Kaliumpermanganat oxydiert, bis der Braunstein sich nicht mehr löst. Nach genügendem Einengen der Flüssigkeit wird der Braunstein durch Oxalsäure entfernt, unter beständiger Kühlung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und im Azotometer mit Bromlauge zersetzt. Bei dem neuen Azotometer ist der Behälter für die Bromlauge in das Entwicklungsgefäß eingeschmolzen und ein T-Stück mit seitlichem Hahn zum Druckausgleich angebracht. (*Münch. med. Wochenschr.* 1904. 51, 211.) sp

Nachweis des Acetons im Harn.

Von Vournasos.

Das verwendete Reagens, das bereits dem Verf. zum Nachweise der Milchsäure im Magensaft gedient hat¹⁰⁾, ist eine Lösung von Jod in Methylamin oder Anilin. Sie ruft, wie mit Milchsäure, in alkalischer Flüssigkeit die Bildung von Jodoform hervor, welches gleichzeitig mit dem Stickstoff des Amins in Verbindung tritt, indem ein Isonitril entsteht. Letztere Verbindung ist leicht an ihrem äußerst charakteristischen Geruche erkennbar. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist 1:100 000. Nachdem man sich von der Abwesenheit von Alkohol, Chloroform und Milchsäure im Harn überzeugt hat, filtriert man 10 ccm von diesem ab, die man mit 1 ccm einer Natronlauge 1:10 alkalisch macht. Dem Filtrate setzt man 1 ccm des Reagens hinzu, das man sich für jeden Versuch neu herstellt, indem man 0,5 g Kaliumjodid in 50 ccm destilliertem Wasser auflöst und 1,0 g pulverisiertes sublimiertes Jod hinzugibt. Der filtrierten klaren Lösung setzt man 5,0 g Methylamin hinzu. Der mit dem Reagens versetzte Harn wird zum Sieden erhitzt. Wenn er Aceton enthält, so entwickelt sich sofort der abscheuliche Isonitrilgeruch. Im Falle, daß der Harn einen Körper enthält, welcher dieselbe Reaktion wie Aceton gibt, macht man eine größere Menge Harn alkalisch, etwa 50 ccm, und destilliert fraktioniert. Sodann behandelt man das Destillat, wie oben angegeben ist. Statt Methylamin läßt sich Jodanilin verwenden, indem man 5 g reines pulverisiertes Jod in 50 ccm Anilin vom Siedepunkt $183,7^\circ$ in gelinder Wärme auflöst und filtriert. (*Bull. Soc. Chim.* 1904. 3. Sér. 31, 137.) γ

Eine rasch ausführbare gasvolumetrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Von E. Riegler.

Verf. benutzt die Oxydation des Traubenzuckers durch Kaliumpermanganat, welche nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + 8 KMnO_4 = 4 K_2CO_3 + 2 CO_2 + 8 MnO_2 + 6 H_2O$ verläuft. Die Kohlensäure wird durch Zusatz von Schwefelsäure nach beendeter Oxydation ausgetrieben und gemessen; aus einer Tabelle ist die empirisch gefundene Menge Zucker für je 1 mg Kohlensäure zu ersehen. Für die übrigen organischen Substanzen des Harns ist ein Korrektionswert in Abzug zu bringen, der sich ergibt, „indem man das Volumen des 24-stündigen Harns (in ccm) durch 1000 dividiert und die so erhaltene Zahl von 7,5 abzieht“. (*Münch. med. Wochenschr.* 1904. 51, 210.) sp

Analyse von Zucker, Raffinose, Glykose und Invertzucker.

Von Fogelberg.

Verf. bespricht den Vorschlag von Grzybowski, dessen Methoden und Angaben er nicht bestätigt gefunden hat, jedoch weiterer Prüfung unterwerfen will. (*D. Zuckerind.* 1904. 28, 489.) λ

Konservierung des Diffusionsaftes.

Von Traub.

Nach dem Verf. halten sich Saftproben in sterilisierten Probeflaschen unter Luftabschluß und ohne Konservierungsmittel wochenlang unzersetzt, wenn man die Meßpfannen, Saftstandgläser und Probehähne täglich zweimal gründlich mit Kalkmilch ausspritzt und durchreibt, also die an ihnen haftenden Bakterien zerstört. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 12, 625.) λ

Bleiessigniederschlag beim Polarisieren.

Von Sachs.

Den Behauptungen Gonnermanns gegenüber weist Sachs noch-mals nach, daß dieser die von ihm zitierten Arbeiten nicht gelesen oder doch nicht verstanden haben kann. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 12, 625.) λ

⁸⁾ *D. chem. Ges. Ber.* 1902. 35, 3485, 3493; 1903. 36, 674, 676, 1412, 1417.

⁹⁾ *Chem.-Ztg. Repert.* 1903. 27, 238.

¹⁰⁾ *Ztschr. angew. Chem.* 1902. 15, 173.

Betaïnperjodid und quantitative Bestimmung des Betaïns durch eine Lösung von Jod in Kaliumjodid.

Von Vl. Staněk.

Verf. suchte anlässlich seiner Arbeiten über Betaïn nach einer raschen und verlässlichen analytischen Methode zur Bestimmung des Betaïns, und er hat beobachtet, daß durch Zugabe einer Lösung von Jod in Jodkalium zu einer wässrigen Lösung eines Betaïnsalzes sich ein braunroter Niederschlag bildet, der sich aber bald in grüne metallisch glänzende Kristalle umwandelt. Das freie Betaïn wird unter diesen Umständen nicht niedergeschlagen, aber derselbe Niederschlag bildet sich, sobald man die Lösung ansäuert. Beim Erhitzen schmilzt der Niederschlag bei 58—61°, und Jod verflüchtigt sich. In Wasser ist er kaum löslich, beim Kochen zersetzt er sich und hinterläßt in der Lösung das Betaïchlorhydrat. Um die Zusammensetzung der genannten Verbindung festzustellen, hat man unter verschiedenen Umständen gearbeitet. Es wurde gefunden, daß diese Verbindung ein Betaïnperjodid mit schwankendem Gehalt an Jod ist, am nächsten kommt sie dem Hexajodid des Betaïns, $C_5H_{11}NO_2HJ_5$. Peter Grieß¹¹⁾ hat zuerst das Perjodid zur Trennung von Betaïn angewendet, wozu er eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure verwendet hat. Verf. benutzt eine Lösung von 100 g Kaliumjodid und 153 g Jod in 200 ccm Wasser (das Jod muß frei von Jodyan sein). Er hat zuerst reine Betaïchlorhydratlösungen untersucht und dann dieselben Lösungen unter Zugabe von verschiedenen Stoffen, die das Betaïn in der Natur begleiten. Verf. hat beobachtet, daß das Natriumchlorid die Löslichkeit des Betaïnperjodides vermindert, ebenso wirkt auch die Schwefelsäure. Dagegen wirkt ein Überschuß an Fällungsmittel nachteilig. Aus den durchgeführten Versuchen und Beleganalysen geht hervor, daß man das Betaïn von Glykokoll, Asparagin, Tyrosin, Glutaminsäure, ebenso wie von Ammoniumsalzen als Perjodid trennen kann. Ohne jeden Einfluß beim Niederschlagen sind in bestimmten Mengen Essigsäure, Milchsäure und Aschesubstanzen der Melasse. Einigermassen störend wirkt Harnstoff und ziemlich stark Stoffe, die sich in Liebig's Fleischextrakt befinden (vielleicht Peptone und Purinbasen). Aus einer sauren Melasselösung fällt das Kaliumtrijodid einen starken, 1,64 Proz. Stickstoff enthaltenden Niederschlag aus. Verf. glaubt, daß die Anwendung des Kaliumtrijodids als Fällungsmittel für Betaïn gute Dienste für dessen Isolierung aus verschiedenen Naturstoffen leisten wird. (Rozpravy české akad. 1904. 12, 36.) *jc*

Zur Kenntnis der Liebermannschen Thiophenreaktion.

Von Carl Schwalbe.

Verf. hat gefunden, daß die heutzutage zur Farbenfabrikation verwendeten Benzolsorten, die Reinbenzole des Handels, die Liebermannsche Thiophenreaktion (mittels nitroser Schwefelsäure) nicht geben. Sie müssen nach den Untersuchungen des Verf. einen Fremdstoff enthalten, der die genannte Reaktion zu verhindern oder zu verdecken vermag. Über Vorkommen und Natur dieses neuen Fremdstoffes im Teerbenzol wird Verf. weitere Untersuchungen ausführen. (D.chem.Ges.Ber. 1904. 37, 324.) *ß*

Arsensäurehaltige Schwefelsäure als Alkaloidreagens.

Von L. Rosenthaler und F. Türk.

Die Verf. haben gefunden, daß arsensäurehaltige Schwefelsäure ein spezifisches Reagens auf Opiumalkaloide ist, die damit charakteristische Färbungen geben, z. B. Morphin grasgrün bis blaugrün, Apomorphin gelbgrün, Dionin grasgrün, Heroin grasgrün (nach blaugrün), Narkotin purpur, Codein blau. Die dem Narkotin verwandten Alkaloide Hydrastin und Hydrastinin stehen auch in ihrem Verhalten gegen arsensäurehaltige Schwefelsäure diesem Alkaloide nahe. — Keine bemerkenswerten Farbenscheinungen gab arsensäurehaltige Schwefelsäure mit Strychnin, Brucin, Coffein, Antipyrin, Thallin, Atropin, Emetin, Physostigmin, Pilocarpin, Cocain, Cantharidin, Spartein, Nikotin und Coniin. (Apoth.-Ztg. 1904. 19, 186.) *s*

Eine einfache Methode zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Säugetierblut. I. Mitteilung.

Von Hugo Marx und Ernst Ehrnrooth.

Durch mikroskopische Beobachtung der Agglutination, welche durch heterogenes Serum bewirkt wird, mit homologem Serum ausbleibt, wird die Identifizierung gesichert. (Münch. med. Wochenschr. 1904. 51, 293.) *sp*

Über die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen und verwandten Substanzen. Von H. E. Burgess. (The Analyst 1904. 29, 78.)

Eine basische Reaktion von aromatischen und Fettaldehyden. Von S. S. Sadtler. (Journ. Franklin Institute 1904. 157, 231.)

Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub. Von A. Wohl. Die Bestimmung erfolgt durch Druckmessung des durch Salzsäure aus dem Zinkstaub entwickelten Wasserstoffs im Gaskolben. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 451.)

Über die Bestimmung der Jodzähl von Fetten und fetten Ölen. Von A. Pauchand. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 113.)

Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten. Von J. Katz. (Arch. Pharm. 1904. 242, 121.)

Über volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen. Von E. Rupp. (Arch. Pharm. 1904. 242, 143.)

Sublimierte Oxalsäure als Urtitersubstanz. Von P. Soltsien. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 211.)

Über einige Erfahrungen bei Anwendung der serodiagnostischen Methode für gerichtliche Blutuntersuchungen. Von G. Hauser. (Münch. mediz. Wochenschr. 1904. 51, 289.)

5. Nahrungsmittelchemie.

Beurteilung von Eierteigwaren.

Von H. Lührig.

Die Untersuchung von 11 Proben Weizengries und Weizenmehl, welche besonders zur Nudelfabrikation Verwendung finden, ergab im Trockensubstanz berechnet nachstehende Resultate: Asche 0,47—0,94, im Mittel 0,63 Proz.; Gesamtphosphorsäure 0,2103—0,3529, Mittel 0,2817 Proz.; Lecithinphosphorsäure 0,0168—0,0262, Mittel 0,0229 Proz.; Stickstoffsubstanz 11,84—15,55, Mittel 14,17 Proz.; Ätherextrakt 0,46 bis 1,42, Mittel 1,06 Proz. Hiernach stimmt die für Lecithinphosphorsäure ermittelte Zahl fast vollständig mit dem von Juckenack angegebenen Mittelwerte überein. Lecithinphosphorsäure und Ätherextrakt bilden nach obigem Resultate eine sichere Grundlage, um in Nudeln die Menge der vorhandenen Eissubstanz zu ermitteln, während aus dem Stickstoffgehalte, der Asche, sowie aus der Gesamtphosphorsäure wegen ihrer großen Schwankungen bei der Beurteilung der Frage betreffend Eigehalt kein sicherer Schluß gezogen werden kann. Bei der Untersuchung von 6 Eiern verschiedener Größe (47,7—60 g) ergab sich ein Ätherextrakt von 4,31—6,43 g, im Mittel 5,05 g; der Gehalt an Lecithinphosphorsäure betrug 0,1485—0,1985 g, im Mittel 0,1680 g. Es ist also der Lecithinphosphorsäuregehalt bei sämtlichen Eiern sogar ein etwas höherer als der von Juckenack für Eier normaler Größe angegebene. Bei zwei selbst angefertigten Nudelproben, welche auf 1 Pfd. Mehl 2 bzw. 4 Eier unter Mittelgröße enthielten, fand Verf. in der Trockensubstanz 2,54 bzw. 3,55 Proz. Ätherextrakt und 0,0602 bzw. 0,0944 Proz. Lecithinphosphorsäure. Wird der ermittelte Gehalt an Lecithinphosphorsäure unter Berücksichtigung der verwendeten kleinen Eier um $\frac{1}{10}$ erhöht, so würden sich trotzdem nach der Juckenackschen Tabelle in dem einen Falle nur 3 statt der verwendeten 4 Eier ergeben. Bei Nudeln, welche aus Kleinbetrieben stammen, dürfte diese Tatsache wohl zu berücksichtigen sein. Um die Anwendbarkeit des Juckenackschen Verfahrens bei Backwaren, wie Torten, Biskuit, zu erproben, wurden mehrere Proben desselben Eigehaltes kürzere und längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt. Hierbei trat eine Verminderung der ätherlöslichen Phosphorsäure ein, während die alkohollösliche Phosphorsäure zunahm, so daß die Gesamtlecithinphosphorsäure konstant blieb. Erst bei höheren Temperaturen, z. B. bei 140° und noch mehr, macht sich auch ein Rückgang der alkohollöslichen Phosphorsäure bemerkbar; wahrscheinlich wird bei diesen Temperaturen Glycerinphosphorsäure abgespalten. Bezüglich der Beurteilung von Eierteigwaren ist Verf. in Übereinstimmung mit Juckenack der Ansicht, daß im Interesse des realen Handels als Eierware nur ein Produkt verkauft werden darf, welches auf 1 Pfd. Mehl wenigstens 2 Eier enthält. Dagegen hält Verf. die von der Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker als niedrigsten Wert für die Lecithinphosphorsäure aufgestellte Grenzzahl von 0,045 Proz. absolut nicht für berechtigt, zumal sich dieser Wert auf nur eine Analyse stützt. Das Färben von Eiernudeln hält Verf. unter Umständen für erlaubt, während er in dem Färben von sogen. Wasserware überhaupt keine Täuschung erblickt. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1904. 7, 141.)

Der Ansicht des Verf. betreffs Beurteilung von gefärbten Nudeln kann sich Ref. nicht anschließen. Zweifelsohne werden im Haushalte weder „Eiernudeln“, noch sogen. „Wasserware“, sondern einfach „Nudeln“ aus Mehl und Eiern hergestellt. Das Charakteristische eines solchen Produktes, an welchem der Late der Eigehalt erkennt, ist die gelbe Farbe. Kauft jemand Nudeln, so wird er aus der Farbe oft auch in den Fällen auf einen Eigehalt schließen, in welchen überhaupt kein Ei verwendet wurde. Hat der Käufer aber eine gefärbte, Eier enthaltende Ware erhalten, so werden mehr Eier vorgetäuscht, als in Wirklichkeit vorhanden sind. In beiden Fällen trifft der § 10 des Nahrungsmittelgesetzes zu, wie durch verschiedene Gerichtsverhandlungen bestätigt wird. *st*

6. Agrikulturchemie.

Vegetationsversuche über den Einfluß

der Kalkung und Mergelung auf die Erträge an Seradella.

Von R. Ulbricht.

Diese Versuche wurden im Jahre 1900 begonnen und 1901 wiederholt; sie ergaben: 1. Durch die Düngung mit Stickstoff, Phosphorsäure und Kali sind trotz der Armut des Bodes an Kalkerde und Magnesia die höchsten Erträge an oberirdischen Organen erzielt worden. Es ist dies eine Folge des Umstandes, daß die Seradella gleich der Lupine, ja vielleicht in noch höherem Grade, eine kalkfeindliche Pflanze ist, deren Erträge schon durch schwache, aber unmittelbare Gaben (mit 250 g CaO-W. auf 1 Morgen) von gebranntem Kalk, Mergel und selbst

¹¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1875. 8, 1406.

von dem verhältnismäßig grobpulverigen Kalksteinmehl geschädigt werden. 2. Es unterliegt gar keinem Zweifel, daß die Ertragsverminderung durch Kalkung um so größer ist, je stärker die Kalkgaben waren. 3. Hinsichtlich der Magnesitwirkung kann nur so viel als sicher angenommen werden, daß bei stärkerer Kalkung die stärkere Magnesitzugabe die Erträge an Seradella herabdrückt, zweifelsohne bei schwächerer Kalkung (250 kg CaO-W.) auch eine Verwendung von 40 Proz. Magnesia neben 60 Proz. Kalkerde. 4. Auch Mergelung und selbst Kalksteinmehl vermindern den Seradella-Ertrag, wenn auch in weit geringerem Grade als eine chemisch gleichwertige Kalkung, und zwar wieder um so mehr, je mehr kohlenaurer Kalk angewendet wird. 5. Der schon vor mehreren Jahren vom Verf. an Futterwicken beobachtete schädliche Einfluß einer einseitigen Mergelung eines an allen sonstigen Nährstoffen armen Bodens auf die Erträge ist auch bei den Seradella-Versuchen scharf hervorgetreten. Außer auf die Kalkfeindlichkeit der Seradella überhaupt ist diese Benachteiligung auf den Reiz zurückzuführen, welchen die einseitige Kalkzufuhr auf die in einem nährstoffarmen Boden wachsende Pflanze ausübt. Einige Versuche im Jahre 1903 mit Hafer und weißsamiger Wicke bestätigen die Ergebnisse der Seradella-Versuche und geben zugleich weiteren Aufschluß über den Erfolg einer einseitigen Düngung mit Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Kalkerde und Magnesia. (*Journ. Landwirtsch.* 1904. 59, 425.) ω

Einfluß der Lichtfarbe auf das Wachstum der Zuckerrübe.

Von Strohmeyer und Stift.

Diese höchst bemerkenswerte Abhandlung, die eine ausführliche historische Einleitung (mit Quellenangaben), zahlreiche Tafeln und analytische Tabellen und eine Reihe interessanter photographischer Abbildungen enthält, gelangt auf Grund eingehender Versuche und Studien zu dem Schlusse, daß das Gedeihen der Rübe durchaus des gemischten natürlichen Lichtes bedarf, und daß die maximale Wirkung gedeihlichen Sonnenlichtes nicht durch Zuführung einzelner Lichtfarben ersetzt oder vorteilhaft abgeändert werden kann. Der Bildung organischer Substanz dient in erster Linie das gelbe Licht (die eigentlich leuchtenden Strahlen), der Wachstumsregulierung das rote; blaue, violette und ultraviolette Strahlen bilden weder organische Substanz, noch speziell Zucker, scheinen aber indirekt die Zuckerrückbildung in der Rübe zu begünstigen. (*Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind.* 1904. 33, 17.) λ

Früh und spät reifende Zuckerrüben.

Von Kiehl.

Verf. verweist abermals auf die von ihm erfahrungsgemäß festgestellte Wichtigkeit eines die jeweilig herrschenden Verhältnisse berücksichtigenden gleichzeitigen Anbaues dieser beiden Sorten, deren Samen in guten Qualitäten im Handel zu haben sind. (*Zentralbl. Zuckerind.* 1904. 12, 594.) λ

Krankheiten der Zuckerrübe.

Von Stift.

In bekannter genauer und sachkundiger Darstellung schildert Verf. die 1903 in Österreich-Ungarn beobachteten pflanzlichen und tierischen Schädiger der Zuckerrübe und auch einiger anderer Kulturpflanzen; einen kurzen Auszug läßt die inhaltsreiche Abhandlung nicht zu. (*Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind.* 1904. 33, 52.) λ

Selektion des Zuckerrohres.

Von Kobus, de Boer und van der Post.

Dieser sehr umfangreichen und höchst wichtigen Arbeit liegen über 30 000 Wägungen und Analysen zu Grunde, welche die Verf. in den letzten 3 Jahren an den wichtigsten Rohrarten angestellt haben, und von denen sie entsprechend ausführliche Auszüge in einzelnen Tafeln und in großen Übersichtstabellen geben. Das Resultat kann man in dem Satze zusammenfassen, daß zielbewußte Selektion die Menge des gewinnbaren Zuckers (den bisherigen mittelguten Sorten gegenüber) bis um 50 Proz. zu steigern vermag, und zwar binnen kurzer Zeit und derartig, daß die Wirkung 3 Jahre vorhält. Man wird so vorzugehen haben, daß man im Dezember und Januar die Pflanzrohr-Felder in der Nähe der Fabriken anlegt, die Pflanzrohre im Juni und Juli (in welcher Zeit alles Personal zur Verfügung steht) der Auslese am Felde (nach Vorschrift von Bourcibus) und der chemischen Analyse unterwirft und sie hierauf sofort in die eigentlichen Rohrfelder auspflanzt. Auf diese Weise wird es gelingen, die Zuckerproduktion ohne ungewöhnliche Unkosten noch bedeutend zu vermehren und zu verbilligen; die praktischen Versuche im großen haben bereits in einigen Fabriken begonnen. (*D. Zuckerind.* 1904. 29, 387.) λ

Über die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf. Von E. Arntz. (*Journ. Landwirtsch.* 1904. 59, 411.)

Landwirtschaftliche Maschinen. Von Briem. (*Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind.* 1904. 33, 4.)

7. Pharmazie. Pharmakognosie.

Liquor Ferri albuminati.

Von Deér Endre.

Verf. erhält einen vorzüglichen, unbedingt haltbaren Liquor unter Verwendung von frischem Eiweiß, wie es die schweizerische Pharmakopöe vorschreibt, jedoch unter Verwendung von 250 T. statt der dort verlangten 200 T. Ferner empfiehlt er unter Hinweis auf unser „antialkoholisches“ Zeitalter den Alkoholgehalt des Präparates um 5 Proz. herabzusetzen und diese 5 Proz. durch Zucker zu ersetzen, wodurch gleichzeitig ein Gelatinieren des Liquor verhütet wird. (*Apoth.-Ztg.* 1904. 19, 171.) s

Neue Desinfektionsmittel

durch Aufschließung von in Wasser schwer oder nicht löslichen organischen Verbindungen mittels Kaliseife.

Von Beysen.

Eine hierzu vorzüglich geeignete Kaliseife stellt man dar durch Zusammenschütteln von 500 T. geschmolzenem Kokosöl, 330 T. Kalilauge von 40° Bé. und 200 T. Spiritus. Die Verseifung tritt unter Selbsterhitzung schnell ein. Die gebildete gallertige Seife neutralisiert man mit Ölsäure und verarbeitet sie zur Tubenfüllung in diesem Zustande, oder man löst sie mit destilliertem Wasser zu 2000 T. zu einer flüssigen etwa 50-proz. Kaliseife, die Kreosot, Myrrhentinktur, Paraform bezw. unter Mithilfe von Weingeist Thymol, Menthol, Camphor gut aufnimmt. (*Apoth.-Ztg.* 1904. 19, 189.) s

Wertbestimmung von Zimtöl.

Von A. Pauchand.

10 g Zimtöl werden in einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm gegeben, mit 20 ccm einer 30-proz. Natriumbisulfidlösung versetzt und unter beständigem Umschwenken im Dampfbade erwärmt. Nachdem sich die anfänglich gebildete gelbe Masse wieder gelöst hat, setzt man unter Umschwenken und Erwärmen nach und nach noch 40 ccm Natriumbisulfidlösung hinzu. Man läßt erkalten, bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, spült den Kolben zweimal mit je 10 ccm Äther aus, bringt diesen gleichfalls in den Scheidetrichter, gibt noch 10 ccm Äther hinzu und schüttelt kräftig durch. Nach Trennung der Schichten läßt man die wässrige Schicht ab, bringt die ätherische Lösung in einen tarierten Erlenmeyerkolben, schüttelt nochmals mit 20 ccm Äther aus, verdampft die vereinigten ätherischen Lösungen, trocknet bei 95–100° und wägt. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1904. 42, 126.) s

Nachweis von Anästhesin in Cocain.

Von B. Merk.

Verf. beobachtete, daß zwei Proben von Cocainhydrochlorid des Handels eine in Wasser schwer lösliche Beimischung enthielten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 90,3°, sie war in Wasser und Alkalien schwer, in 94-proz. Weingeist, in fetten Ölen und verdünnten Säuren verhältnismäßig leicht löslich, woraus Verf. auf Anästhesin (*p*-Amidobenzoesäureäthylester) schloß. In der Tat ließ sich der Körper in salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit leicht diazotieren und lieferte mit 1-proz. wässriger alkalischer Resorcinlösung einen intensiv braunroten Farbstoff. Die Gegenwart von Cocain beeinflusst diesen Identitätsnachweis von Anästhesin nicht. Verf. macht gleichzeitig darauf aufmerksam, daß eine Anzahl der Cocainhydrochloride des Handels den Anforderungen des D. A.-B. IV hinsichtlich der Neutralität nicht entspricht, sondern sauer reagiert. (*Pharm. Ztg.* 1904. 49, 211.) s

Erkennung von Curcuma im Rhabarberpulver.

Von J. Anselmier.

Um diese Verfälschung sicher zu erkennen, schüttelt man 1 Min. lang 0,1 g des Pulvers in einem Probierröhrchen mit 20 Tropfen Olivenöl und gibt dann 1 Tropfen der Mischung auf weißes Filtrierpapier. Es entsteht ein ganz charakteristischer gelber Ring von Curcuma, welcher mit dem von reinem Rhabarberpulver gar nicht verwechselt werden kann. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1904. 42, 119.) s

Wertbestimmung von Copaivabalsam.

Von A. Pauchand.

Säurezahl. Man löst 1 g Balsam in 50 ccm Alkohol, versetzt mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge. Die Zahl der verbrauchten ccm Kalilauge, multipliziert mit 28,08, gibt die Säurezahl. — Verseifungszahl. Man übergießt in einem Kolben von 200 ccm 1 g Balsam mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge und 50 ccm Petroläther, läßt gut verschlossen 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen und titriert, nachdem 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugegeben ist, mit $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure unter fortwährendem Umschwenken bis zur Farblosigkeit. Die verbrauchten ccm Kalilauge \times 28,08 geben die Verseifungszahl. — Die Esterzahl ergibt sich durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl. (*Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 1904. 42, 125.) s

Über den Mastix.

Von A. Tschirch und L. Reutter.

Das Mastixharz enthält nach der Untersuchung der Verf. rund 42 Proz. freie Harzsäuren, davon 4 Proz. in 1-proz. Ammoniumcarbonat- und 38 Proz. in 1-proz. Sodalösung löslich. Erstere sind die isomeren α - und β -Masticinsäuren $C_{23}H_{36}O_4$, letztere die Masticolsäure $C_{23}H_{36}O_4$ (geringe Menge), ferner die amorphe α -Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$ (20 Proz.) und die β -Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$ (18 Proz.). Ferner enthält der Mastix 30 Proz. α -Masticoresen $C_{35}H_{56}O_4$, in Alkohol löslich, und 20 Proz. in Alkohol unlösliches β -Masticoresen (Masticin), welches nicht in analysenreiner Form erhalten wurde, und 2 Proz. ätherisches Öl von hellgelber Farbe und etwas camphorartigem Geruch. Endlich ist noch ein Bitterstoff vorhanden, der jedoch nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. (Arch. Pharm. 1904. 242, 104.) s

Über das Caricari-Elemi.

Von A. Tschirch und L. Reutter.

Das aus Brasilien stammende Caricariharz erwies sich bei der Untersuchung als ein Elemiharz. Es besteht aus den Harzsäuren: Isocarieleminsäure $C_{35}H_{56}O_4$, in Ammoniumcarbonat löslich, Carieleminsäure $C_{38}H_{56}O_4$ vom Schmelzp. 215° und Carielemisäure $C_{37}H_{56}O_4$, beide in Soda löslich; ferner enthält es Amyrin $C_{30}H_{50}O$, Carielemiresen $C_{24}H_{46}O_2$, ein hellgelbes ätherisches Öl mit einem Geruch nach Terpentin, Dill und Zitronen, und Bitterstoff. (Arch. Pharm. 1904. 242, 117.) s

Cantharidinbestimmung in den Kanthariden.

Von A. Pauchand.

Verf. empfiehlt die Fischer-Hartwigsche¹²⁾ Methode, jedoch unter Ersatz der dort vorgeschriebenen Salzsäure durch Schwefelsäure (1 g auf 15 g Kantharidenpulver). Das so erhaltene Cantharidin fällt nicht klebrig aus und kann demnach leichter auf das Filter gebracht werden. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 128.) s

Über Lactucon.

Von Fr. Sperling.

Das Lactucon wurde dargestellt durch Extraktion von Lactucarium germanicum mit Petroläther. Durch Entfärben mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Äther wurde es in kleinen zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 184° erhalten. Es hat die Formel $C_{23}H_{36}O_2$, ist rechtsdrehend und lieferte bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilösung einen in weißen Nadeln kristallisierenden Körper der Zusammensetzung $C_{21}H_{34}O$ und dem Schmp. 154,5°, das Lactuol. Als weiteres Spaltungsprodukt tritt Essigsäure auf, so daß also die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung: $C_{23}H_{36}O_2 + H_2O = C_{21}H_{34}O + C_2H_4O_2$. Das Lactucon ist der Essigsäureester des Lactuols und kann durch Erhitzen des letzteren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zurückgebildet werden. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1904. 42, 273.) s

Eine neue Art Sonnenblumen.

Die Sonnenblume ist eine der wichtigsten Ölpflanzen Rußlands und wird im Ssaratowschen und Woroneshschen Gouvernement in großen Mengen angebaut, neuerdings auch im Ssamaraschen Gouvernement und im Nordkaukasus. Sehr gefährdet wird die Sonnenblumenkultur durch das Auftreten der Sonnenblumenmotte, Homeosoma nebulosa, eines kleinen Schmetterlings, der in der ersten Hälfte des Juli gleich nach dem Abblühen seine Eier in die Blütenröhren der Sonnenblume legt. Nach 3 bis 4 Tagen sind die Raupen bereits entwickelt und können sich durch die noch dünne Wandung des angesetzten Samens in den Kern hineinragen. Diese Schädlinge können so heftig auftreten, daß z. B. im Jahre 1897 im Ssaratowschen Gouvernement das Kulturgebiet der Sonnenblume um 75 Proz. zurückging. J. M. Karsin fand nun, daß die in den Gärten häufig anzutreffende kalifornische Sonnenblume von den Angriffen des besagten Schädlings verschont bleibt. Der Samen dieser Art hat nämlich zwischen der inneren rauhen Samenhaut und der harten äußeren Schale eine Schicht, in der augenscheinlich viel Kieselsäure abgelagert ist, welche der Tätigkeit der Raupen Widerstand leistet. Durch Kreuzung beider Arten gelang es, Samen zu erzielen, die gegen Schädlinge geschützt sind. Werden diese in Wasser gelegt, so erscheinen sie sofort schwarz, da die schützende Schicht dunkel hindurchscheint, während die Samen der gewöhnlichen Sonnenblume im gleichen Falle hell bleiben. Auf diese Weise lassen sich die beiden Samen gut unterscheiden. Auch gegen den Sonnenblumenrost, Puccinia Helianthi, ist die neue Art nicht empfindlich, während die gewöhnliche Sonnenblume sehr stark beschädigt wird. (Westnik shirow. weschtsch. 1904. 5, 11.) a

Über einige in karthaginensischen Sarkophagen gefundene Harze. Von A. Tschirch und L. Reutter. (Arch. Pharm. 1904. 42, 111.)

Über Extrakte und Tinkturen und deren Wertbestimmung. Von E. Beuttner. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 101.)

Wertbestimmung von Elemi und Gutt. Von A. Pauchand. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1904. 42, 125.)

8. Physiologische, medizinische Chemie.

Die chemische Natur der Diastasen.

Von Pozzi-Escot.

Verf. gibt eine sehr ausführliche und wortreiche Auseinandersetzung seiner Ansichten, die sich im wesentlichen auf jene von Loew gründen, zu einem großen Teile aber auf Hypothesen ad hoc hinauslaufen und im Auszuge nicht wiederzugeben sind. (Bull. Ass. Chim. 1904. 21, 769.) l

Die Enzyme in der Zuckerrübe.

Von Stoklasa, Jelinek und Vitek.

Im weiteren Verfolge der früheren Untersuchungen, denen gemäß der anaerobe Stoffwechsel völlig identisch mit der alkoholischen Gärung ist, haben die Verf. den Preßsaft von Zuckerrüben, die eine solche anaerobe Periode durchlebten, auf Enzyme untersucht und mit Sicherheit nachgewiesen: 1. Invertin; 2. eine Zymase; sie ist ein in Wasser wenig lösliches Endoenzym und passiert zu einem gewissen Teile (im Preßsaft gelöst) das Chamberland-Filter. (Böhm. Ztschr. Zuckerind. 1904. 28, 233.) l

Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

Von Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer.

Bei den quantitativen Versuchen über zellfreie Gärung war es bisher niemals möglich, sämtlichen Zucker in Form von Alkohol und Kohlensäure wieder zu erhalten, vielmehr entzogen sich stets 13—16 Proz. dieser Zersetzung. Den Verf. ist es nunmehr gelungen, sowohl Essigsäure, wie auch Milchsäure bei der Zuckergärung durch Preßsaft aus Bierunterhefe nachzuweisen. Die Milchsäure spielt bei der Spaltung des Zuckers zweifellos eine große Rolle und tritt wahrscheinlich als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung auf. — Die merkwürdigen Verschiedenheiten im Verhalten des Preßsaftes, der bald das Verschwinden, bald die Bildung von Milchsäure bewirkt, kann wohl nach Ansicht der Verf. am einfachsten durch die Annahme erklärt werden, daß es sich um die Wirkung zweier verschiedener Enzyme handelt, von denen das eine den Zucker in Milchsäure spaltet, während das andere die Zersetzung in Alkohol und Kohlendioxyd bewirkt. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 417.) β

Untersuchungen einiger Dauerhefepräparate des Handels mit besonderer Berücksichtigung ihrer biologischen Eigenschaften und therapeutischen Verwertbarkeit.

Von Paul Krause.

Zum Zuckernachweise im Harne erwiesen sich alle vom Verf. geprüften Dauerhefen ihrer Selbstgärung wegen als ungeeignet. Die Präparate waren 1. Zymin, Acetondauerhefe, ohne lebende Hefezellen, enthält 6,5—8 Proz. Wasser. 2. Levure de Bière aus Tirlemont (Belg.), lediglich bei niedriger Temperatur getrocknete Reinkulturen, enthält noch viele lebende Zellen bei 11,5 Proz. Wasser. 3. Roossche Tabletten, enthalten viele lebensfähige Stäbchen und Kokken, 10 Proz. Wasser. 4. Cerevisine, französisches Präparat, enthält noch lebensfähige Hefezellen, ferner Penicillium, Kokken und Bazillen, 3,8 Proz. Wasser. 5. Levurinoase (aus Oberndorf), enthält viel Stärke, einzelne lebensfähige Hefezellen, Schimmelpilze und Bazillen, 11,3 Proz. Wasser. 6. Furunkuline (aus Montreux), besteht größtenteils aus Stärkekörnern wie Bäckerhefe, in Kulturen wurde alles durch Schimmelrasen verdeckt, 13,2 Proz. Wasser. 7. Reolkapseln, aus Hefezellen und Stärkekörnern bestehend, lassen in der Kultur Hefen, Bazillen und Kokken wachsen. Bezüglich der Gärkraft stehen obenan Zymin und Levure de Bière, dann folgen Cerevisine, Roossche Tabletten, Levurinoase, Furunkuline und Reolkapseln. Auch an bakterizider Wirkung stehen die beiden erstgenannten voran, in verdauender Kraft gesellen sich ihnen noch die Roosschen Tabletten zu. Für die therapeutische Anwendung hält Verf. das Präparat für das beste, welches keine lebenden Hefezellen mehr besitzt, dagegen bei geringem Wassergehalte die größte Gärkraft, bakterizide und verdauende Eigenschaften aufweist. Nach alledem ist zweifellos Zymin das beste, und von den übrigen allenfalls noch Levure de Bière in Betracht zu ziehen. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 101.) sp

Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden.

Von Heinrich Struve.

Nach den bisherigen Erfahrungen des Verf. lassen sich folgende drei Gruppen des Cholinvorkommens aufstellen, nämlich: A. Cholinverbindungen, leicht löslich in Äther; Lecithin. B. Cholinverbindungen löslich in Wasser. C. Cholinverbindungen mit Proteiden, die in Äther, Wasser und Alkohol unlöslich sind. Diese drei Arten von Verbindungen treten meistens gleichzeitig auf, doch sind sie in gewissen Fällen auch einzeln anzutreffen. A. Das Lecithin ist nicht schwer nachzuweisen. Man hat nur nötig, Ätherauszüge aus organischen Substanzen abzdampfen, darauf die öl- oder fettartigen Rückstände mit schwefelsäurehaltigem Wasser einige Zeit zu digerieren, um dadurch das möglicherweise vorhandene Lecithin zu zersetzen. Nach dem Erkalten wird die saure Lösung abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit Alkohol (97°) ausgezogen, und die Lösungen werden

¹²⁾ Handbuch der praktischen Pharmazie, Bd. I, S. 595.

wieder abgedampft. Es hinterbleibt in der Regel ein minimaler, schwach gefärbter Rückstand, den man mit 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure aufnimmt. Von dieser Lösung gibt man je 1—2 Tropfen auf Objektgläser, um sie im Trockenschranke bei 100° zur Trockne zu verdunsten. Hierbei hinterbleibt meistens ein minimaler Rückstand, den man nach dem Erkalten mit einem Tropfen des Florenceschen Reagens versetzt und augenblicklich unter dem Mikroskope (70-fache Vergrößerung) durchmustert (Jodcholkristalle). B. Die in Wasser leicht löslichen Verbindungen sind am leichtesten nachzuweisen, indem man die betreffenden Proben nur einfach auf ein Objektglas gibt, abdampft und dann, wie oben angegeben, mit dem Florenceschen Reagens prüft. C. Der Nachweis dieser Verbindungen kann nur in der Weise geliefert werden, daß man sich in jedem gegebenen Falle zuerst von der Abwesenheit der Cholinverbindungen nach A. und B. überzeugt, bei ihrer Anwesenheit sie aber erst vollständig entfernt. Dann wird die Dialyse mit Hilfe von Äther angewendet, über die Verf. vor Jahren Mitteilung gemacht hat¹³⁾. Vom Verf. sind nun die verschiedensten tierischen und pflanzlichen Substanzen auf das Vorkommen der drei Arten von Cholinverbindungen untersucht worden. Folgende Schlussfolgerungen stellt Verf. auf: 1. Überall, wo die Zellennatur eines organischen Gebildes nachgewiesen werden kann, enthält das Protoplasma Cholin, und zwar meistens in allen drei genannten Verbindungsformen. Nur in einzelnen Fällen fehlt die Cholinverbindung A. 2. So beständig das Cholin sich verschiedenen chemischen Reaktionen gegenüber zeigt, so leicht zersetzbar ist es durch jeden Entwicklungsprozeß von Mikroorganismen (Pilzen). Der Cholingehalt derartiger Lösungen verschwindet vollständig, um als neu gebildet in den Mikroorganismen wieder aufzutreten. 3. Bestimmte Krankheiten charakterisieren sich durch starke Zellenwucherungen und als Folge davon durch starke Ausscheidungen von Cholin, eine Erscheinung, die in diagnostischer Hinsicht von Bedeutung werden kann. 4. Ein tierischer Organismus in normalem Zustande scheidet kein Cholin aus. 5. Zur Bildung von Cholin bzw. Lecithin ist die Gegenwart von Phosphor bzw. Phosphorsäure nicht unbedingt nötig. Die Phosphorsäure kann durch Borsäure vertreten werden. (Lieb. Ann. Chem. 1904. 330, 374.) d

Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika.

Von L. Brieger und M. Krause.

Der Untersuchung unterlagen Hölzer, Blätter und Früchte von *Acocanthera* aus Bagamoyo, Mombo und Tanga, angeblich sämtlich von *Ac. abyssinica* und auch von Schumann trotz gewisser äußerer Differenzen als einer Art zugehörig angesprochen. Die Verf. halten dagegen die Trennung in 2 Arten für gerechtfertigt, da Holz und Blätter aus Bagamoyo im Gegensatz zu den anderen reichlich rotbraunen Farbstoff aufwiesen. Von der *Acocanthera*, die Fraser untersucht hat, unterscheiden sich die vorliegenden dadurch, daß jede Frucht nur ein Samenkorn enthält. Die chemische Untersuchung war vor allem auf die Gewinnung kristallinischer Glykoside gerichtet; es wurden aber neben geringen Mengen ungiftiger Kristalle bei aller Vorsicht nur amorphe Sirupe gewonnen, die nur in Berührung mit verdunstender flüssiger Luft vorübergehend kristallisierten. Nach 2 Analysen enthält die wirksame Substanz etwa 44 Proz. Kohlenstoff und 6 Proz. Wasserstoff, ist also sicher von dem Abyssinin und Ouabaïn verschieden. Die letale Dosis ist bei Meer-schweinchen 2,4 mg auf 1 kg; der Tod tritt dann innerhalb 30 Min. unter Brech- und Krampferscheinungen, Abgabe von Harn und Kot ein. Beim Kaninchen zeitigt die für 1 kg gleiche Dosis nur vorübergehende Lähmungserscheinungen. Im Gegensatz zu den früher beschriebenen wirkt das neue Glykosid weder anästhesierend auf die Cornea, noch erweiternd auf die Pupille. Das Gift scheidet, selbst im Exsikkator und im Dunkeln, bei Aufbewahrung an Wirksamkeit zu verlieren und büßt sie beim Erhitzen auf 100° vollständig ein. Nach Erwärmen mit wenig Salzsäure auf 70° scheiden sich Nadeln ab, von denen etwa 2 mg ein Meer-schweinchen in 1 Std. ohne Brechreiz, aber unter sehr heftigen Krampferscheinungen töten. Versuche zur Immunisierung gegen das neue Gift blieben erfolglos, ebenso solche der fermentativen Einwirkung von gleichzeitig injiziertem Emulsin oder Zymase. Möglicherweise ist in dem Fruchtfleische der *Acocanthera* ein geeignetes Ferment enthalten. Die bisher erhaltenen Früchte waren zu solchen Versuchen wegen weitgehender Zerstörung durch Insekten nicht verwendbar. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. 1903. 12, 399.) sp

Versuche zur Reinigung des Ricins und des Diphtherieantitoxins.

Von L. Brieger.

Verf. hatte Bedenken an der Einheitlichkeit des Ricins, und es gelang ihm in der Tat, sowohl aus Merckschem Präparat, wie aus einem selbst hergestellten durch sorgfältige fraktionierte Fällung mit Magnesiumsulfat unter abwechselndem längerem Stehen erst bei Zimmertemperatur, dann im Brutschranke und wieder bei Zimmertemperatur im Niederschlage ein eiweißhaltiges, im Filtrat ein eiweißfreies Gift von verschiedenen Wirkungen zu gewinnen. Jenes besaß die fünffache Giftigkeit des Ausgangsmaterials, doch fehlte ihm die bei Wirkung des Vollgiftes stets

auftretende sulzige Nekrose des Unterhautzellgewebes, während Schwellung und Rötung des Darmrohres, Blutungen auch an anderen Unterleibsorganen, mehr oder minder reichliches, oft blutig gefärbtes Exsudat im Bauchraum, Schwellung der retroperitonealen Lymphdrüsen auftraten. Die sulzige Infiltration des Unterhautzellgewebes zeigte sich als spezifische Wirkung des eiweißfreien Filtrates, das wiederum die entzündliche Wirkung auf die inneren Organe vermissen ließ. Noch $\frac{1}{4}$ mg für 1 kg führte unter Zeichen der Kachexie nach längerer Zeit den Tod herbei. Agglutinationsvermögen für rote Blutkörperchen haftet dem Niederschlage ungeschwächt, dem Filtrate nur unvollkommen an. Verf. hat ferner versucht, Ricin durch Papayotinverdauung zu reinigen, ist aber auch auf diesem Wege nicht zu vollwirkendem, in chemischem Sinne reinem Ricin gelangt. Durch Einwirkung eiweißzerstörender Bakterien (Typhus, Cholera usw.) gelang selbst in Wochen keine vollständige Beseitigung der Eiweißkörper; die Giftwirkung blieb dabei vollständig erhalten. — Eiweißfreies Diphtherieantitoxin konnte nach der Methode von Pröscher (Einwirkung von Pankreaslösung bei 32° und Fällung mit Ammoniumsulfat bei Halbsättigung) nicht erhalten werden, ebensowenig bei Einwirkung von frischem Pankreas. Trat Fäulnis ein, so wurde das Antitoxin vollständig zerstört. Auch Papayotin vermag das Antitoxin nicht von den begleitenden Eiweißstoffen zu befreien und setzt bei längerer Einwirkung die Schutzkraft erheblich herab. (Festschr. zum 60. Geburtstage von Rob. Koch.) sp

Untersuchungen über die Koagulation des Blutes.

IV. Über das Koagulationsvermögen des Serums.

Von Jules Bordet und Octave Gengou.

Serum bzw. defibriniertes Blut besitzt außer der Fähigkeit, Fibrinogen zu koagulieren, auch die, in dem verdünnten Plasma die Bildung von Fibrinferment auf Kosten des Profermentes anzuregen. Diese Eigenschaft, welche sich nur bei Gegenwart von Kalksalzen betätigt, wird als „excitoproduktive“ bezeichnet. Man findet sie im Salzsplasma sofort nach Verdünnen mit destilliertem Wasser noch nicht, sondern erst nach der Koagulation; als wirksames Prinzip ist wohl das Fibrinferment selbst anzusehen; die Reizwirkung erlischt ebenso wie die Wirkung des Fibrinfermentes durch Erhitzen auf etwa 56°. Bei der Aufbewahrung des Serums vermindert sich das Vermögen der Fibrinogenkoagulation stärker und schneller als das excitoproduktive. Kälte verzögert die Gerinnung des Plasmas im salzigen, wie im verdünnten Zustande, indem sie in erster Linie die Umwandlung von Proferment in aktives Ferment verlangsamt, in zweiter die Aktivität dieses Fermentes herabsetzt. Starke Salzkonzentration, welche im Salzsplasma die Fermentbildung vollständig hindert, wirkt auch, wiewohl mit geringerer Energie, dem koagulierenden Einflusse des Fibrinfermentes entgegen. (Ann. de l'Inst. Pasteur 1904. 18, 99.) sp

Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis des Thiosinamins.

Von Alfred Lewandowski.

Verf. berichtet über eine Krankenbehandlung, in welcher die Pupillenerweiterung durch Homatropin eine wesentliche Unterstützung durch Anwendung von Thiosinamin erfuhr. Die Wirkung dieses Mittels auf Narben ist von deren Alter unabhängig. Die Injektionen brauchen nicht in der Nähe der zu heilenden Stelle gemacht zu werden, da Thiosinamin erst von der Blutbahn her wirkt. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 141.) sp

Thiokol und Sirolin bei Behandlung von Lungenschwindsucht.

Von A. B. Katschkatschew.

Thiokol ist *o*-Guajakalkaliumsulfat und Sirolin eine 10-proz. Lösung desselben in Pomeranzensirup. In den meisten Fällen wurden bei Behandlung von Lungenschwindsucht mit diesen Mitteln gute Resultate erzielt, doch wurden auch negative erhalten; eine spezifische Wirkung konnte nicht erkannt werden. Der lästige Husten wird meist geringer oder hört ganz auf, wodurch die Kräfte des Kranken steigen, und wie durch alle Kreosotpräparate wird der eiterige Prozeß in den Lungen abgeschwächt. (Russki Wratsch 1904. 3, 244.) a

Über die Hämolyse des normalen Bluteserums. Von Hans Sachs. (Münchener mediz. Wochenschr. 1904. 51, 304.)

Über die Anwendungsweise des Mesotans. Von Ludwig Weil. (Münchener mediz. Wochenschr. 1904. 51, 312.)

Über einen Antikörper gegen Steapsinsolution. Von A. Schütze. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 352.)

Über Lactagol, ein neues Präparat zur Vermehrung der Milchsekretion. Von Richard Mond. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 354.)

Anästhesin bei Seekrankheit. Von Leopold Schliep. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 356.)

Über Bakterienhämolyse und Antihämolyse. IV. Mitteilung. Von R. Kraus und B. Lipschütz. (Ztschr. Hygiene 1904. 46, 49.)

Zur Serumbehandlung des Gelenkrheumatismus. Von Schaefer. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 106.)

Valyl. Von W. Alter. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 113.)

Keuchhusten und Zypressenöl. Von O. Soltmann. (Therapie d. Gegenw. 1904. 6, 117.)

¹³⁾ D. chem. Ges. Ber. 1876. 9, 501.

9. Hygiene. Bakteriologie.

Verbesserte Methode zur Bestimmung des Wertes von chemischen Desinfektionsmitteln.

Von Giuseppe Bellei.

Es werden größere Bakterienmengen nach Grubers Verfahren verarbeitet. Nach Bindung der etwa noch vorhandenen Desinfizientien wird durch Dinatriumphosphat und Chlorcalcium ein voluminöser Niederschlag von Calciumphosphat erzeugt, der die noch vorhandenen Keime einschließt, und zentrifugiert. Es wurden nach dieser Methode verschiedene bekannte Desinfektionsmittel geprüft, ferner das neue Nizolysol, das sich als dem Lysol mindestens gleichwertig erwies. (Münchener med. Wochenschr. 1904. 51, 301.) *sp*

Vergleichende Untersuchung über die keimtötenden und die entwicklungshemmenden Wirkungen von Alkoholen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen.

Von Germund Wirgin.

Die Alkohole wurden in wässrigen Lösungen benutzt. Als Testobjekte dienten Milzbrandsporen und *Micrococcus pyogenes aureus*. Die zahlreichen Versuche führten zu folgenden Schlüssen: 1. Die Alkohole reihen sich in ihrer Desinfektionswirkung nach den Molekulargewichten, so daß Methylalkohol am schwächsten ist. Tertiäre Alkohole wirken indessen schwächer als primäre und sekundäre der vorangehenden Reihe. Die Abhängigkeit vom Molekulargewicht tritt sowohl in isotonischen, als auch in gleichprozentigen Lösungen hervor. 2. Die primären und sekundären Alkohole der Propyl- und Butylreihe sind untereinander annähernd gleichwertig. 3. Das Auflösungsvermögen der Alkohole für Kaninchenerythrocyten steigt gleichfalls mit dem Molekulargewicht und zwar, ebenso wie das Entwicklungshemmvermögen, in stärkerer Progression. 4. Beim Methylalkohol wirkt gegenüber trockenen Keimen 60—70-proz. Lösung am kräftigsten, bei Äthylalkohol 60-proz., bei Propylalkohol 30-proz. In den höheren Reihen ist die gesättigte Lösung immer die kräftigste. Es ordnen sich nach ihrer bakteriziden Wirkung von oben nach unten: 30-proz. Propylalkohol, 60-proz. Äthylalkohol, 60-proz. Methylalkohol, gesättigte Lösungen von Isobutyl-, tert.-Amyl-, Amylalkohol. 5. Alle diese Mischungen leisten mehr als 1-proz. und annähernd soviel wie 3-proz. Carbolsäurelösung. 6. Keiner der genannten Alkohole tötet Sporen bei Zimmertemperatur. 7. Alle absoluten Alkohole, sowie die höchsten Konzentrationen der wasserlöslichen sind gegen trockene Keime beinahe wirkungslos. 8. Gegen feuchte Keime scheinen die höchsten Konzentrationen beinahe ebenso wirksam wie die mittleren zu sein. 9. Die kräftigst wirkenden Alkoholmischungen übertreffen 4-proz. Borsäure- und Boraxlösung, 4-proz. Kaliumchloratlösung, 2-proz. Bleiacetat-, Zinksulfat- oder Kupfersulfatlösung. 10. Gegen in Serum eingetrocknete Pyogeneskeime zeigten sie sich sogar wirksamer als 2-prom. Sublimat- und 5-proz. Formalinlösung, wohl infolge des größeren Eindringungsvermögens. Sie erreichten hier nahezu die 5-proz. Carbolsäurelösung. (Ztschr. Hygiene 1904. 46, 149.) *sp*

Die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsperoxyd.

Von Adolphe Renard.

Im Gegensatz zu manchen Autoren stellt Verf. fest, daß Wasserstoffsperoxyd gegen rohe Milch nicht indifferent ist. 2—3 Proz. der 12 Vol.-Proz. enthaltenden Lösung werden vielmehr unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzt; die Größe des Zersetzungsvermögens ist nach der Beschaffenheit der Milch verschieden, doch ist die Zerlegung einer 3 Proz. überschreitenden Menge meist nur eine sehr langsame. Die Temperatur scheint auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ohne Einfluß zu sein. Wesentlich ist, daß die Milch noch möglichst frisch mit Wasserstoffsperoxyd versetzt wird, da dieses nicht sterilisierend, sondern nur konservierend wirkt. Vor dem Gebrauche muß man sie dann aber 6—8 Std. an einem kühlen Orte stehen lassen, damit das Wasserstoffsperoxyd zersetzt wird. So vorbereitete Milch zeigt weder im Geschmack und Geruch, noch in der Zeit, welche die Gerinnung durch Lab erfordert, Unterschiede gegenüber gewöhnlicher frischer Milch. Anders als gegen frische Milch verhält sich das Wasserstoffsperoxyd gegen auf 75° erhitzte Milch; diese zersetzt es nicht mehr und kann daher schon durch sehr kleine Mengen konserviert werden. Nach Versuchen von Debut wurde die mit Wasserstoffsperoxyd konservierte Milch von Säuglingen gut vertragen, und die Sterblichkeit unter den so ernährten blieb hinter der sonst am gleichen Orte herrschenden erheblich zurück. (Rev. d'Hygiène 1904. 26, 97.) *sp*

Experimentelle Untersuchungen über die Konservierung der Milch.

Von C. Nicolle und E. Duclaux.

Überläßt man die Milch nach Verlassen des Euters sich selbst, so tritt alsbald eine rapide Vermehrung der Keime ein, da die Temperatur sich nur sehr langsam mit derjenigen der Umgebung ausgleicht. Dem läßt sich bis zu einem gewissen Grade durch schnelle Abkühlung steuern, viel besser aber durch baldigen Zusatz von Wasserstoffsperoxyd nach Renard. Dieses Mittel hält die Bakterienentwicklung, besonders bei

niedriger Temperatur, sehr wirksam zurück, so daß sogar in den ersten 8 Std. Rückgang der Keimzahl beobachtet wurde. Eine sichere Abtötung der hauptsächlich in Betracht kommenden pathogenen Bakterien erfolgt aber nicht. (Rev. d'Hygiène 1904. 26, 101.) *sp*

Beiträge zur

Herstellung von Nährböden und zur Bakterienzüchtung.

Von Gust. Hesse.

Um wirklich übereinstimmende Nährböden zur Erzielung vergleichbarer Resultate zu erhalten, sind außer Zusammensetzung des Nährbodens, Art der Sterilisierung, Menge und Art des Alkalizusatzes, Art der Plattenanlegung, Ort, Temperatur und Dauer der Züchtung und der Zählmethode noch die folgenden Punkte besonders zu berücksichtigen: 1. Man verwende bei Sterilisation der Nährböden nur Glas, das kein Alkali abgibt (Prüfung mit ätherischer Eosinlösung). 2. Zur Feststellung der Reaktion der Nährböden soll man Phenolphthalein mittels Rücktitration benutzen. 3. Bei der Herstellung der Nährböden gehe man vom Phenolphthalein-Neutralpunkte aus. 4. Man bringe die Nährböden erst nach vollendeter Sterilisation und Abkühlung auf 40° mittels steriler $\frac{n}{10}$ -Lösungen auf die gewünschte Reaktion. Zu diesem Zwecke sterilisiert man abgemessene Mengen Nährböden in Reagiergläsern und fügt, wenn man neutrale, bei der Sterilisation ihre Reaktion nicht ändernde Nährböden vor sich hat, jedem Röhrchen eine bestimmte Menge Säure bzw. Lauge zu. Bei von Natur sauren Nährböden bestimmt man an dem Inhalte von 1 oder 2 Gläsern den Neutralitätspunkt, um den übrigen den für den einzelnen Fall gewünschten Alkaligehalt dementsprechend zu verleihen. (Ztschr. Hygiene 1904. 46, 1.) *sp*

Über die Variabilität der Gonokokken. Von Fritz Schanz. (D. med. Wochenschr. 1904. 30, 350.)

12. Technologie.

Abhängigkeit

der Leuchtkraft des Gasglühlichtes vom Heizwert des Gases.

Von E. Sainte-Claire Deville.

Während man bisher anzunehmen geneigt war, daß die Leuchtkraft des am Auerstrumpf gebrannten Gases von der Flammentemperatur abhängt, weist Verf. mit Bestimmtheit nach, daß die aus den Analysen berechneten Verbrennungstemperaturen von armem und von reichem Kohlendgas fast genau die nämlichen sind, daß aber die Leuchtkraft wächst und fällt mit dem Heizwert und für die gleiche aufgewendete Wärmemenge stets dieselbe ist, unter der Voraussetzung, daß jedesmal die Luftzufuhr auf die höchste Leuchtkraft für das Liter Gas geregelt wird. Das Ergebnis von 25 Versuchen läßt sich in folgenden Mittelzahlen zusammenfassen (a 5 reiche, b 5 mittlere, c 5 arme Gase).

	a	b	c
Heizwert (bei 0° C. 760 mm)	Kal. 6670	5292	4353
Verbrennungstemperatur	°C. 1950	1952	1949
Luftmenge zur vollständigen Verbrennung von 100 l Gas	l 695	542	489
Volumen der Verbrennungsprodukte von 100 l Gas	l 775	612	503
Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte	N	Proz. 71,2	69,3
	H	„ 18,7	20,8
	CO ₂	„ 10,1	9,9
Leuchtkraft (Gasverbrauch für je 1 Kerze)	l 76,6	103,5	238,8

Für sehr arme Gase (auch Wassergas) ließ sich diese Gesetzmäßigkeit nicht nachweisen, da man die erforderlichen Versuchsbedingungen nicht herstellen konnte. Wenn man das Nutzeffektmaximum überschreitet, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß gerade bei den armen Steinkohlengasen die obere Grenze der absoluten Lichtstärke höher liegt als bei den reichen Gasen. Der photometrische Versuch wird daher zur Bewertung des Gases hinsichtlich der Glühlichtbeleuchtung unnötig, an seine Stelle hätte die Heizwertbestimmung zu treten. (Journ. Gasbeleucht. 1904. 47, 21, 46, 75, 90.) *r*

Auswaschung des Cyans aus dem Gase.

Von Walther Feld.

Von den zur Cyangewinnung aus Destillationsgasen üblichen Verfahren haben die auf der sogen. nassen Absorption beruhenden, welche als Alkali das im Gase vorhandene Ammoniak zusammen mit Eisen- vitriollösung benutzen, in letzter Zeit viel von sich reden gemacht. Nachdem schon vor 18 Jahren Knublauch ein dahin zielendes Patent erhalten und ein praktisches Verfahren sich bei der Gaslight Comp., London, ausgebildet hatte, hat auch Dr. Bueb 1898 ein Verfahren patentiert erhalten, durch welches die Bildung von ausschließlich unlöslichem Ammoniumferrocyanid als Endprodukt beansprucht wird. — Verf. weist nun in einer sehr ausführlichen und wissenschaftlich vollendeten Arbeit nach, daß die Prozesse bei der nassen Reinigung durchaus nicht nach einheitlichen Regeln verlaufen. Vielmehr ist der von dem Waschverfahren gelieferte Cyanschlammschlamm als etwa zur Hälfte aus löslichem, zu einem Viertel aus unlöslichem Eisen- und Cyanammonium-Doppelsalz und zu einem Viertel aus unlöslichem Eisencyanür bestehend anzusprechen. Durch die Gegenwart des Ammoniaks bietet sich die Gefahr, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff Cyanverluste entstehen durch Rhodanbildung, daher ist das Verfahren

für Kokereien ausgeschlossen. Es ergibt sich auch der Schluß, daß die Verarbeitung des Cyanschlammes wegen der umständlichen Aufbereitung in den Rahmen der Gaswerke nicht hineinpaßt, und daß diese sich der Vorteile aus der Ammoniakgewinnung verlustig geben. Etwas günstiger gestalten sich die Verhältnisse für Gasanstalten, wenn dort auf Bildung von löslichem Ferrocyanammonium hingearbeitet wird durch Verwendung dünner Eisenvitriollösungen, und wenn man den dabei gewonnenen Ammoniak-Cyanschamm unter Zusatz von Alkalien oder Eisensalzen auskocht, wobei ein gut filtrierbarer, hochprozentiger, aber ammoniakfreier Cyanschamm erhalten wird. (Journ. Gasbeleucht. 1904. 47, 132, 159, 179.)

Die nasse Cyangewinnung kann den auf Gaswasserverarbeitung eingerichteten Gasanstalten so lange keinen Vorteil bringen, als das in dem Schlamm enthaltene Ammoniak an den Cyanproduzenten abgeliefert werden muß.

Kosten der Beleuchtung.

In einer Aussprache über die Kosten der Acetylenbeleuchtung wird nachgewiesen, daß die durchschnittlichen Kohlendgaspreise von 143 kleinen Städten mit 1800—5000 Einwohnern betragen 19,85 Pf für Leuchtgas und 14,61 Pf für technisches Gas, so daß also derartig kleine Gasanstalten durchaus nicht die Konkurrenz der Acetylangasanlagen zu scheuen haben, welche immer noch mit 1,80—2 M für 1 cbm Gas rechnen müssen. Nach dem derzeitigen Stande der Beleuchtungstechnik stellen sich die Betriebskosten der gebräuchlichen Lichtquellen, wie folgt:¹⁴⁾

Lichtart	Absolute Lichtstärke H.-K.	Verbrauch in 1 Std.	Verbrauch für 1 H.-K.	Einheitspreis Pf	Kosten in 1 Std. Pf	Betriebskosten für 1 H.-K. Pf
Steinkohlengas						
Schnittbrenner . . .	16 . .	160 . .	10,00 . .	16 . .	2,56 . .	1,60 . .
Argandbrenner . . .	32 . .	250 . .	7,80 . .	16 . .	4,00 . .	1,25 . .
Glühlichtbrenner . . .	72 . .	120 . .	1,70 . .	16 . .	1,92 . .	0,27 . .
Milleniumlicht ¹⁵⁾ . . .	1400 . .	1200 . .	0,85 . .	16 . .	22,70 . .	0,17 . .
Acetylen						
Schnittbrenner . . .	50 . .	30 . .	0,60 . .	125 . .	3,75 . .	0,75 . .
Glühlicht . . .	60 . .	15 . .	0,25 . .	125 . .	1,88 . .	0,31 . .
Petroleum						
Rundbrenner . . .	30 . .	0,08 . .	2,70 . .	25 . .	2,00 . .	0,67 . .
Kitsonlicht . . .	900 . .	0,33 . .	0,37 . .	25 . .	8,25 . .	0,092 . .
Spiritusglühlicht . . .	50 . .	0,10 . .	2,00 . .	40 . .	4,00 . .	0,80 . .
Elektrisches Licht						
Bogenlicht . . .	500 . .	375 . .	0,75 . .	60 . .	22,50 . .	0,45 . .
Bremerlicht . . .	1000 . .	500 . .	0,50 . .	60 . .	30,00 . .	0,30 . .
Liliputbogenlampe . . .	130 . .	160 . .	1,23 . .	60 . .	9,60 . .	0,74 . .
Nernstlampe . . .	180 . .	218 . .	1,21 . .	60 . .	13,08 . .	0,78 . .
Glühlicht . . .	16 . .	55 . .	3,44 . .	60 . .	3,30 . .	2,06 . .

(Journ. Gasbeleucht. 1904. 47, 141.)

Dem Acetylangaspreise sind die Erzeugungskosten mit 1,25 M zu Grunde gelegt, während der Abnehmer im Mittel 1,90 M für 1 cbm bezahlt. Letzterer Preis hätte zum Vergleiche genommen werden müssen.

Wie viel Prozente

von der Kartoffeltrockensubstanz gehen bei Anwendung der heute gebräuchlichen Zerkleinerungsapparate in die Pülpe über?

Von E. Parow.

Von 27 Kartoffelsorten, niedrig- sowohl, wie hochprozentigen, weißen und roten Sorten, wurde der Stärkegehalt und die Trockensubstanz der Kartoffeln bestimmt. Diese wurden dann zerkleinert und gesiebt und die Pülpesubstanz für 1 Ztr. festgestellt. Von der lufttrockenen Pülpe wurde eine Durchschnittprobe im Trockenschranke bei 105° getrocknet und dann auf absolute Trockensubstanz umgerechnet. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Der Stärkegehalt der Kartoffeln schwankte zwischen 14,7 und 22,2 Proz., der Trockensubstanzgehalt zwischen 20,5 und 28 Proz. An Pülpetrockensubstanz wurden auf 1 Ztr. 1795 g oder 3,59 Proz. bis 3631,4 g oder 7,26 Proz. erhalten. Der Prozentgehalt der von der Kartoffeltrockensubstanz in die Pülpe übergegangenen Trockensubstanz schwankte zwischen 15,56 und 27,29 Proz. Im Mittel gibt 1 Ztr. Kartoffeln rund 4,6 Pfd. Pülpetrockensubstanz, und von der Kartoffeltrockensubstanz gehen 18,9 Proz. in die Pülpe über. (Ztschr. Spiritusind. 1904. 27, 60.)

Untersuchung von Trockenkartoffeln.

Von E. Parow.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Wasser, Asche, Faser, Protein, Fett und stickstofffreie Extraktivstoffe, und es sind sowohl die Rohkartoffeln, wie auch die aus diesen gewonnenen Trockenkartoffeln analysiert worden. Die Grenzzahlen für die vorgenannten Substanzen in den wasserfreien Trockenkartoffeln waren für Asche 2,87—10,66, Faser 1,50—7, Protein 4,71—9,65, Fett 0,10—0,26 und stickstofffreie Extraktivstoffe 72,47—90,21 Proz. Vergleicht man die für den Nährwert der Trockenkartoffel in Betracht kommenden Bestandteile der Lufttrockensubstanz der Trockenkartoffel mit dem Gehalte der Nährstoffe im Mais, so erhält man folgende Zahlen. Nach den vorstehenden Untersuchungen sind im Mittel der Lufttrockensubstanz der Trockenkartoffel enthalten:

Protein	Fett	Stickstofffreie Extraktivstoffe
6,4 Proz.	0,2 Proz.	70,3 Proz.

Nach den Wolffschen Tabellen enthält der Mais durchschnittlich:
10,1 Proz. 4,7 Proz. 68,6 Proz.

Nimmt man das Nährwertverhältnis von Eiweiß : Fett : Kohlenhydraten

¹⁴⁾ Vergl. auch Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 165.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1903. 27, 29, 43.

wie 3:2:1 an, so entsprechen 100 T. Mais = 108,3 Futterwerteinheiten und 100 T. Trockenkartoffel = 90,2 Futterwerteinheiten. (Ztschr. Spiritusind. 1904. 27, 61.)

Wie weit wird der Endvergärungsgrad von Maischtemperatur und Maischverfahren beeinflusst?

Von C. Bleisch und P. Regensburger.

Bekanntlich hat man es durch verschiedene Maßnahmen im Maischprozeß in der Hand, auf den Vergärungsgrad des Bieres einzuwirken. Daß der Vergärungsgrad des Bieres sich möglichst seinem Endvergärungsgrade nähert, ist in Rücksicht auf die Haltbarkeit des Bieres anzustreben, und daß der Endvergärungsgrad kein zu hoher ist, ist in bezug auf die Vollmundigkeit des Produktes wünschenswert. Die Verf. legten sich die Frage vor: 1. In welcher Weise beeinflusst die Höhe der Maischtemperatur den Endvergärungsgrad, und 2. welchen Einfluß übt eine teilweise Abtötung der Diastase während des Maischprozesses auf den Endvergärungsgrad aus? Bei den ersteren Versuchen wurde helles und dunkles Malz bei 60° C., 65° C., 70° C. und 75° C. eingemaischt und bei diesen Temperaturen bis zur Verzuckerung erhalten. Nach dem Aufkochen und Nachverzuckern der Maischen wurden die erhaltenen Würzen auf ihren Endvergärungsgrad mit Hefe Saaz und Froberg geprüft. Der Einfluß der höheren Maischtemperatur auf den Endvergärungsgrad war ein sehr bedeutender. Er fiel beim dunklen Malze bei Hefe Saaz von 82,6 Proz. auf 44,2 Proz. und bei hellem Malze von 94,1 Proz. auf 55 Proz. Ähnliche Unterschiede gab auch die niedrig vergärende Hefe Saaz. Zur Beantwortung der zweiten Frage wurde kalt eingemaischt, die Maischen in heißes Wasser so eingetragen, daß die Gesamtmaische in einem Falle 65° C. und im anderen 70° C. aufwies. Bei diesen Temperaturen wurde dann fertig gemaischt, und die erhaltenen Würzen wurden wie oben auf ihren Endvergärungsgrad geprüft. In allen Fällen zeigte sich, daß ein niedrigerer Endvergärungsgrad durch das Eintragen in heißes Wasser erreicht wird, die höchste Differenz betrug 23 Proz. Das einfachere Mittel zur Erreichung eines niedrigen Vergärungsgrades scheint das Maischen bei 70° C. zu sein, bei welcher Temperatur auch die Verzuckerung noch eine flotte ist. Anschließend an diese Untersuchungen besprechen die Verf. die auch in der Praxis geübten Maischverfahren von Schmitz und Rutschmann, sowie das in letzter Zeit von Windisch vorgeschlagene „Springmaischverfahren“ und berichten ferner über ähnliche Maischverfahren, welche im südlichen Bayern schon früher Anwendung fanden, um niedervergärende Würzen zu erzeugen. (Ztschr. ges. Brauw. 1904. 27, 109.)

Neue Rübenverarbeitungsmethode.

Von Guignard.

Die 80—90° heißen Säfte werden mit Kalk und Chlorcalcium geschieden und dann bei 80° mit einem feinst gemahlten Gemenge von CaO + MgO behandelt (auf 100 T. Zucker im ganzen 120 T.), wobei aller Zucker als Calcium-Magnesiumsaccharat unlöslich ausfällt und nach der Saturation absolut rein gewonnen wird. (Sucri. indigène 1904. 63, 273.)

Dieses Verfahren, das übrigens nicht einmal den Reiz der Neuheit für sich hat, zeigt, wie gewisse Ideen — nicht immer die besten — unausrottbar in den Köpfen der Erfinder spuken; natürlich fehlt auch die in solchen Fällen seit etwa 100 Jahren übliche Versicherung nicht, „es werde sämtlicher Zucker ohne jeden Verlust sofort als Raffinade gewonnen.“

Zum Steffenschen Brühverfahren.

Von Strohmeyer.

Versuchen gemäß, die zum Teil im Beisein des Erfinders angestellt wurden, ist auszusprechen, daß der sogen. Überzucker nicht existiert und in das Reich der Fabel gehört; bei einer richtigen Analyse der Rübe wird der nämliche Zuckergehalt gefunden wie nach Steffen. Was den Nutzen des Brühverfahrens anbelangt, so ist zu beachten, daß bisher angeblich unbekannt gebliebene (bakterielle?) unbestimmte Verluste bei der Diffusion nicht oder kaum existieren, und daß Preise für die Zuckerschnitte, wie sie zurzeit kalkuliert werden, auf die Dauer unmöglich sind, weil kein Grund vorliegt, den Zucker in Form von Zuckerschnitzeln höher zu bezahlen als in Form von Rohzucker. Nach den bisherigen Angaben erweist sich die Rentabilität des Brühverfahrens allerdings gerade von solchen hohen Zuckerschnitzelpreisen abhängig. (D. Zuckerind. 1904. 29, 477.)

Obiger Standpunkt ist jener, den der Referent von Anfang an eingenommen hat, und den auch Herzfeld, sowie Claaßen vertreten.

Über Steffens Brühverfahren.

Einer sehr ausführlichen Verhandlung im Magdeburger Zweigvereine, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muß, ist wesentlich Neues nicht zu entnehmen. Der anwesende Erfinder hält seine Behauptungen betreffs des Überzuckers, der bisherigen großen Verluste bei der Diffusion usw. aufrecht; die Installation des Verfahrens beziffert er bei 10000 dz täglicher Rübenverarbeitung auf 150000 M, die Verarbeitungskosten sollen den bisherigen gleich sein (bei Erzeugung von Trockenschnitten 4—5 Pf auf 100 kg Rüben billiger); der Verkaufspreis des Zuckerfutters wird mit 9 M angesetzt. Von anderer Seite werden diese Angaben bezweifelt, namentlich was die Verluste bei der Diffusion anbelangt, doch bleibt der Erfinder dabei, letztere seien bisher in Wahrheit „geradezu enorm hoch“. (D. Zuckerind. 1904. 29, 481.)

Zum Brühverfahren.

Von Steffen.

Verf. bestreitet die Angaben und Berechnungen Stromers, bezweifelt die sachgemäße Ausführung der Vergleichsversuche, hält an der Existenz von 1,5 Proz. „Überzucker“ fest, die bisher unbestimmbar verloren gingen, durch sein Verfahren aber gewonnen werden, und erklärt auch die Bewertung der Zuckerschnitzel mit 9 M für völlig gerechtfertigt. (D. Zuckerind. 1904. 28, 522.) λ

Zusammensetzung der Steffenschen „Zuckerschnitzel“.

Von Z.

Diese Schnitzel enthalten im Durchschnitte etwa 10 Proz. Wasser, 7 Proz. Rohprotein (wovon 72 Proz. verdaulich), 66,5 Proz. stickstofffreie Extraktstoffe (mit 33—35 Proz. Zucker), 12,7 Proz. Rohfaser und 3,5 Proz. Mineralstoffe. (D. Zuckerind. 1904. 12, 538.) λ

Rohzuckerrendement und Raffineriebetrieb.

Von Gröger.

Auf Grund ausführlicher Berechnungen und unter der Voraussetzung, daß der Verlust an Polarisationszucker 1,2 Proz. betrage, kommt Verf. zum Schlusse, daß im allgemeinen die Verarbeitung hoch rendierender Rohzucker vorteilhafter ist. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1904. 33, 70.)

Eine Verallgemeinerung dieses Schlusses ist um so weniger angängig, als Verf. zu seinem Resultate nur auf Grund einer Anzahl Annahmen gelangt, die teilweise, wie er selbst angibt, erst weiterer Prüfung durch die Erfahrung bedürfen. λ

Über Raffinationsmethoden.

Von Aulard.

Verf. bespricht, hauptsächlich im Hinblick auf französische und belgische Weißzuckerfabriken, verschiedene neue (oder doch ihm neue) Apparate und Verfahren, u. a. Sandfilter, Brotzentrifugen, die Würfelzentrifugen von Adant, Schröder und Gevers, die Vorrichtungen von Cochet zur Herstellung der (von ihm bevorzugten) Preßzucker, die Maische von Rona, die „Zucker jeder Art, auch Raffinaden, in Nachprodukte umzuwandeln ermöglicht“ und so die Melasse verschwinden zu lassen gestattet usw. Er empfiehlt weiterhin abermals, die Analyse und Bewertung des Rohzuckers nur gemäß Polarisation und Gesamtnichtzucker vorzunehmen, und wiederholt eine Reihe absonderlicher Behauptungen, z. B. daß Kalk die Entstehung des Invertzuckers durch Überhitzung fördert, daß Baryt etwa 30 Proz. des Nichtzuckers ausfällt, daß beim Raffinieren, unabhängig von der Beschaffenheit des Rohzuckers, keinerlei mechanische Verluste stattfinden sollen, daß 100 Rohzucker von 75 Rend. wenigstens 79,6 Proz. Raffinade und 100 Kristallzucker von 99 Rend. 99 Raffinade ergeben müssen, daß Filtration über Knochenkohle 0,5 Proz. mehr Ausbeute gibt, und dergl. mehr. (Ztschr. Zuckerind. 1904. 54, 143.) λ

Nachprodukten-Verarbeitung.

Von Mathis.

Verf. bespricht sein schon früher geschildertes Verfahren, das auch weiterhin sehr gute Resultate gegeben hat; die Masse verweilt wenigstens 2 Tage im Kristallisator und etwa 3 Tage in offenen Maischen. (D. Zuckerind. 1904. 29, 488.)

Nach einer Mitteilung von Hecker ist der Erfolg des Verfahrens tatsächlich ein sehr günstiger, und die Arbeit, namentlich das Schleudern, geht sehr glatt; die Einrichtung dürfte aber allerdings nicht so billig sein, wie der Erfinder dies allgemein voraussetzt. λ

Rohrzucker-Fabrikation.

Nach Weinrich.

Verf. empfiehlt, das zerschnittene Rohr mit soviel Kalkwasser oder Kalkmilch zu behandeln, daß neutrale oder schwach saure Reaktion vorhanden ist, auf 85° C. zu erhitzen und dann erst auszupressen. (Internat. Sugar Journ. 1904. 6, 123.) λ

Über ein**merkwürdiges Verhalten einer Sorte afrikanischen Kautschuks.**

Von Carl Otto Weber.

An der Luft getrocknetes Lac Leopold-Rohgummi wurde auf den Mischwalzen sehr rasch fast klebrig weich und war danach in reinem Benzol ungewöhnlich rasch löslich. Die Lösung war nur wenig viskös. Nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln setzte sich sämtlicher Kautschuk als dunkler Brei am Boden ab, die darüber stehende Lösung enthielt lediglich die Harze aus dem Rohgummi gelöst. Ganz gleiches, aber nicht auf den Mischwalzen geknetetes Rohgummi gab hingegen eine normale, sehr visköse Benzollösung, die auch bei wochenlangem Stehen nichts abschied. Ein „chemischer Unterschied“ zwischen dieser sich so ungewöhnlich verhaltenden und normalen Kautschuksorten war nicht nachzuweisen. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 462.)

Neu ist hieran nur, daß sich sämtlicher(?) Kautschuk aus der Benzollösung ausgeschieden haben soll. Loanda, Batanga, Bissao und ähnliche „leimige“ Rohgummisorten geben nach dem Kneten ebenso dünnflüssige, minderwertige Lösungen. λ

Über die Verwendung des regenerierten Kautschuks.

Von Carl Otto Weber.

Regenerierte Kautschuk-Sorten mit einem nennenswerten Gehalte an freiem Schwefel sind ziemlich selten, denn die bei weitem größte

Menge von regeneriertem Kautschuk wird aus alten Gummischuhen, dann auch noch aus alten Eisenbahn-Luftbremsen-Schläuchen hergestellt, durch deren Regenerierung ein Material mit minimalem Gehalt an freiem Schwefel entsteht. Auch diejenigen Produkte, deren Regenerierung mit Natronlauge unter Druck erfolgt, enthalten höchstens Spuren von freiem Schwefel. Bei denjenigen Produkten, die freien Schwefel enthalten, muß dieser Schwefelgehalt bei der Verarbeitung nur dann berücksichtigt werden, wenn er über den zur Nachvulkanisierung des regenerierten Gummis selbst erforderlichen Schwefelbedarf hinausreicht. Regenerierter Kautschuk kann zwar nie Qualität und physikalisch-chemische Eigenschaften des Rohgummis erreichen, wohl aber zur Erreichung technischer Effekte, besonders in der Herstellung von Isolierkabeln, Schuhen und Dampfschläuchen dienen, welche Effekte mit Rohgummi nicht erzielbar seien. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 506.) λ

Kaltvulkanisation.

Von —ll.

Neben der Kaltvulkanisation mit Chlorschwefellösungen gibt es ein weniger beachtetes, aber dennoch sehr gutes Verfahren zur Kaltvulkanisation von Kautschukwaren. In einem gasdicht verschließbaren Raume werden aus heizbaren Schalen Chlorschwefeldämpfe erzeugt und auf die im Raume befindlichen Gummiwaren einwirken gelassen. Die Menge des zu verdampfenden Chlorschwefels hängt ab von der Größe des Raumes; die Dauer der Einwirkung richtet sich nach der Stärke der Gummischicht. Beide Verhältnisse werden empirisch ermittelt. Nach erfolgter Vulkanisation werden die Dämpfe abgeleitet und der Raum mit Salmiakdämpfen gefüllt, wodurch Übervulkanisation des Gummis und Haftenbleiben eines üblen Geruches verhindert wird. Das Verfahren ist nicht feuergefährlich und belästigt nicht die Arbeiter durch schädliche Dämpfe. (Gummi-Ztg. 1904. 18, 483.) λ

Die Kunst der Vulkanisation.

Bis zur Veröffentlichung von C. O. Webers Buch „The Chemistry of India-Rubber“ hat man in der amerikanischen Gummi-Industrie die Tatsache, daß das Wesen der Vulkanisation des Gummis in der Erzielung einer chemischen Bindung des Schwefels an den Kautschukkohlenwasserstoff besteht, entweder nicht gekannt oder doch nicht beachtet. Es ist bedauerlich, daß in der kürzlich erschienenen englischen Übersetzung des Seeligmannschen Buches in bezug auf die Vulkanisation unter Hinweis auf längst veraltete Anschauungen von Heinzerling, Donath u. a. Verwirrung hervorgerufen wird. Es wird darauf hingewiesen, daß, trotz der Klarstellung des chemischen Vorganges bei der Vulkanisation, die technische Handhabung dieses Prozesses dadurch erschwert ist, daß verschiedene Rohgummisorten unter gleichen Bedingungen ungleich vulkanisieren, daß andererseits die gleiche Gummiart verschiedene Resultate ergibt, je nachdem sie in Heißluft, Heißdampf oder unter der Heißpresse vulkanisiert wird. Eine völlige Beherrschung der Vulkanisationskunst läßt sich nur durch systematische Versuchsreihen erzielen, wobei auch auf die katalytisch wirkenden Füllmaterialien Rücksicht genommen werden muß. (India-Rubber World 1904. 29, 187.) λ

Die Fortschritte der Sprengtechnik seit der Entwicklung der organischen Chemie. Von W. Will. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 268.)

Essigessenz und Gärungessig. Von A. Zucker. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 211.)

Zur Geschichte und Technik der Weindestillation. Von G. Kieffer. (Pharm. Ztg. 1904. 49, 147.)

13. Farben- und Färberei-Technik.**Eine Methode****zur Prüfung der Reinheit des p-Nitranilins durch Färben.**

Von E. Blondel.

Noch genauer als die Schmelzpunktbestimmung ist die Färbemethode zur Prüfung der Reinheit des p-Nitranilins auf seine Isomeren. Sie läßt noch 1½ Proz. o-Nitranilin darin mit Leichtigkeit an dem Unterschiede der Nuance erkennen. Man diazotiert die zu prüfende Base vergleichend mit einem p-Nitranilin von bester Reinheit und nimmt mit β -Naphthol präparierte Baumwolle durch die Diazolösungen, spült, trocknet und vergleicht die Färbungen; hierbei ist besonders darauf zu achten, daß die Basen vollständig diazotiert werden. Die verschiedenen Farbenfabriken liefern im allgemeinen so vorzügliches p-Nitranilin, daß die Wahl zwischen den Produkten der einzelnen Fabriken schwer fällt. (Rev. gén. mat. color. 1904. 8, 65.) λ

Über Rotfärbungen auf Baumwolle.

Von Julian Haas.

Ein Rot, welches den Anforderungen des Preisausschreibens der Industriellen Gesellschaft in Mülhausen, betreffend Ersatz von Türkischrot, im Preise ziemlich nahe kommt, wird mit Rhodamin 6 G auf Tannin-Brechweinstein-Titanbeize erhalten. Man beizt wie üblich in Tannin und Brechweinstein und zieht dann einige Zeit in einer erwärmten Lösung eines Titansalzes (Titankaliumoxalat) um, wobei die Baumwolle einen schönen gelben Grund erhält. Man färbt nun in einem essigsuren Bade, das 10 Proz. Rhodamin 6 G enthält, geht kalt ein und erwärmt bis 75° C. Es wird

ein feuriges Rot erhalten, das in Lebhaftigkeit dem Türkischrot entspricht, dieses in Säureechtheit übertrifft, durch Seifen bei 45° C. kaum verändert wird und in Lichtechtheit etwas hinter Indigo zurücksteht. Die Seifenechtheit des Rhodamin-Tannin-Antimon-Titanlackes ist bedeutend besser als die des Rhodamin-Tannin-Antimonlackes. (Textil-u. Färberei-Ztg. 1904. 2, 239.)

Fortschritte auf dem Gebiete der Wollenechtfärberei im Jahre 1903.

Von C. H.

Indigo spielt heute mehr als je eine hervorragende Rolle. Wegen des bedeutenden Preisrückganges, der durch die Konkurrenz des Kunstproduktes verursacht ist, vermag er nicht nur erfolgreich mit den Alizarinblaufarbstoffen zu konkurrieren, sondern hat diese vielfach wieder aus Gebieten verdrängt, die sie ihm früher wegen damals niedriger Preise entzogen hatten. Der einzige Mangel des Indigos als Wollfarbstoff ist seine mangelnde Reibechtheit, die sich durch das Abreiben und Weißtragen der exponierten Teile von Kleidungsstücken nicht nur bei stückfarbiger, sondern auch bei wollfarbiger Ware zeigt. Dieser Mangel wurde von jeher empfunden, und schon Friedrich der Große setzte einen Preis auf die Auffindung eines Mittels zu dessen Abhilfe. Die deutsche Militärverwaltung sieht in neuester Zeit besonders streng auf gute Reibechtheit der indigoblauen Rocktuche, und die Frage der Verbesserung der Reibechtheit ist daher von neuem aktuell geworden. Vielfach greift man wieder zu den alten Mitteln, wobei die einen der Gärungsküpe, die anderen der Hydrosulfitküpe das Wort reden. Andererseits glaubt man auch, durch Verlängerung des Färbeprozesses bessere Resultate zu erzielen, oder wiederum schreibt man der Qualität des Indigos einen Einfluß auf die Reibechtheit zu. In allerneuester Zeit ist empfohlen worden, die Wolle vor dem Blauen mit 1 Proz. Bichromat und 4 Proz. Weinstein oder für helle lebhaftere Töne mit Weinstein allein anzuziehen, wodurch die das Abreiben hauptsächlich verschuldenden Fettrückstände aus der Wolle entfernt werden sollen. Jedenfalls ist das Blau um so reibechter, je reiner die Wolle ist. Für das Ansiedeverfahren, welches zum Färben auf der Hydrosulfitküpe paßt, aber der Gärungsküpe nachteilig ist, haben besonders die Höchster Farbwerke Propaganda gemacht. Behördlicherseits scheint man diesem Verfahren wenig Sympathie entgegen zu bringen, und auch in Fachkreisen werden Bedenken dagegen laut. Es wird behauptet, durch das Vorbeizen und Ausfärben in der Hydrosulfitküpe werde die Ware mürbe und spröde und verliere bis zu 15 Proz. an Festigkeit. Auch wurden Bedenken erhoben, daß das Natriumhydrosulfit nicht genügend haltbar sei, namentlich bei heißem Wetter, wodurch im Mobilmachungsfalle die Lieferungen in Frage gestellt werden könnten. (Ein kaum ernsthaft zu nehmender Einwand! D. Ref.) Das feste Hydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bewährt sich nicht genügend, da es sich nach Öffnen der verletzten Büchsen schnell zersetzt und deshalb bald aufgearbeitet werden muß. Doch ist das nötige Hydrosulfit nach bekannten Vorschriften aus Bisulfit und Zinkstaub für den eigenen Bedarf leicht herzustellen. Von der Gärungsküpe kommt man jetzt vielfach ab, da die Hydrosulfitküpe wesentliche Vorzüge besitzt, namentlich größere Reinheit und völlige Kalkfreiheit des gefärbten Materials und geringeres Abrufen. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Höchster Farbwerke setzen bedeutende Mengen Indigo ab und selbst nach England, trotzdem dieses sich in Rücksicht auf seine Kolonien vielfach zurückhält. Auch J. R. Geigy hat sich mit der Fabrikation von künstlichem Indigo befaßt, aber noch nicht stärker in Konkurrenz treten können.

Mit dem zunehmenden Interesse für Indigo bei gegenwärtigen Preisen ist das für Alizarinblau und verwandte Produkte, wie schon erwähnt, zurückgegangen und ihr Preisstand dadurch zum Teil beeinflusst. Von neueren Produkten und Färbverfahren ist wenig zu berichten. Hervorragende Echtheitseigenschaften besitzt das Cassellasche Anthracenchromblau, das selbst in hellen Tönen hinsichtlich der Lichtechtheit, jedoch nicht der Schönheit des Farbtons mit Indigo konkurrieren kann. Zu den blauen Alizarinblaufarbstoffen von zartem lebhaftem Ton (Alizarinsaphirol usw.), die sowohl auf saurem Bad, als auch nachchromiert gefärbt werden können, sind im letzten Jahre Cyananthrol und Brillantazurolo der B. A. S. F. gekommen, über die sich noch nicht urteilen läßt. Schwarz behauptete seine ausgedehnte Verwendung infolge der Begünstigung von Marengo und Schwarz-Weiß-Melangen durch die Mode und kommt auch nach wie vor für die Mänteltuche der österreichischen und die Hosentuche der deutschen Armee zur Verwendung. Als Echtschwarz sind im Gebrauch Alizarinschwarz, Diamantschwarz, Anthracenchromschwarz und, in verschiedenen Graden von Echtheit abstufend, eine Anzahl anderer Chromschwarze, deren Mehrzahl für Militärware nicht zugelassen ist. Ein gutes, echtes Schwarz für lose Wolle ist das neue Höchster Säurealizarinschwarz SE, das auf Chrombeize oder nachchromiert gefärbt werden kann und bei besonders hohen Ansprüchen an Echtheit am besten auf Vorbeize gefärbt und nachchromiert wird. Außerdem ist noch auf 2 neue Marken der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Alizarinschwarz WR 40 % und WX extra, hinzuweisen. Letztere Marke wurde hauptsächlich zur Beseitigung der Klagen über das bei Verwendung von Alizarinschwarz unvermeidliche Verschmieren der Wolle

mit Farblack herausgegeben, und tatsächlich rußt die mit WX extra gefärbte Wolle nicht mehr so stark wie die mit WR gefärbte ab.

Für braun kommen hauptsächlich einheitliche Produkte, wie Anthracenbraun, Anthracensäure- und -chrombraun, Säurealizarinbraun und als neueres Produkt Anthracylchrombraun, höchstens nach der einen oder anderen Seite nuanciert, zur Verwendung, und nur in seltenen Fällen Kombinationsfärbungen, hauptsächlich bei Anwendung von Naturfarbstoffen. Für die vielen Schattierungen von Modifarben gestattet der Indigopreis und die Reinheit des mit künstlichem Indigo in der Hydrosulfitküpe gefärbten Blauen die Anwendung von Indigo. Beim Chromieren aller auf Küpengrund hergestellten Modifarben mit Bichromat hat sich ein diesem annähernd gleicher Zusatz von Milchsäure als vorteilhaft erwiesen, weil hierdurch die Wirkung der Chromsäure auf den Indigogrund eingeschränkt wird. Säurefarbstoffe auf Küpengrund werden zur Erhöhung ihrer Echtheit häufig mit Chromalaun nachbehandelt.

Über neue Beizmittel verlautet wenig. Neben den heftig um den Vorrang streitenden Mitteln Lactolin und Lignorosin ist noch das Vegetalin aufgetaucht. Die Diskussion in der Fachpresse über ihren Wert erscheint übertrieben. Neuerdings scheint Oxalsäure wieder zu Ehren zu kommen, da man sich von ihr egalere Farben verspricht.

Die neueren automatischen Färbeapparate mit lose eingelegtem Material und zwangloser Flottenzirkulation scheinen immer mehr Aufnahme zu finden; man erhält darin gleichmäßig durchgefärbte, offene Wollen.

In der Stückfärberei kamen neben Indigo die bekannten blauen Alizarinblaufarben allein und auf Indigogrund (?) zur Verwendung. Neue Produkte sind Brillanttuchblau von Kalle & Co. und Azowollblau und Azowollviolett von Cassella, die sich für leichte Kammgarn- und Damenkonfektionsstoffe vielfach eingeführt haben. Analoge Produkte für schwarz sind Azomerinoschwarz (Cassella) und Kaschmirschwarz (Bayer). Schwarze Farbstoffe existieren in übergroßer Menge, und fast jeder Färber gibt einem anderen Produkte den Vorzug. Naphthylblauschwarz, Naphthylaminschwarz, welches durch einige recht brauchbare Marken ergänzt wurde, Brillantschwarz, Biebricher Patentschwarz usw. werden gebraucht. An einzelnen Stellen will man mit einem Kombinationschwarz aus Säurealizarinschwarz R und Blauholzspänen unter Zusatz von Chromalaun und Oxalsäure ein gut durchgefärbtes tragechtes Schwarz erzielt haben. Die in der Herrenkonfektion jetzt stark begünstigten Stoffe mit weißen Baumwoll- und Ramie-Effekten werden vielfach stückfarbig hergestellt und bedingen daher die Anwendung solcher Farbstoffe, die vegetabilische Faser nicht anfärben. Die meisten neueren für Stückfärberei bestimmten Farbstoffe besitzen diese Eigenschaft in mehr oder weniger vollkommenem Grade. (Österr. Wollen- u. Leinen-Ind. 1904. 24, 182.)

Die Kosten der „elektrischen Bleiche“.

Von Fraaß.

Die Kosten des elektrolytisch hergestellten Chlors richten sich ganz nach dem Kraftverbrauche und dem Salzbedarfe. Nimmt man an, daß 500 kg Baumwollware 2000 l Elektrolytbleichlauge von 2,5–2,7 g bleichendem Chlor in 1 l erfordern, so stellt sich die Rechnung für das Chlor in dem von der Elektrizitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, unter Garantie gelieferten Apparate folgendermaßen: Salzverbrauch (29 kg Salz zu 2,2 M für 100 kg) 0,64 M; Kraftverbrauch: 39,6 K. W.-Std. = rund 60 P. S. bei 15 M für 1 t Kohlen = 1,98 M; Amortisation des Apparates Schuckert für je 1 Tag = 0,83 M; Versicherung für je 1 Tag 0,33 M; Summe 3,78 M; dazu 2 l Schwefelsäure zum Absäuern = 0,10 M; Gesamtkosten für 500 kg Ware 3,88 M. Beim Bleichen mit Chlorkalk würde man 2000 l Chlorkalklauge von 1½ bis 1¾° Bé., entsprechend 42 kg Chlorkalk von 32° Bé., und 10 kg Schwefelsäure brauchen, was auch bei niedrigen Chlorkalkpreisen zu Gunsten der elektrolytischen Bleiche sprechen würde. (Färberztg. 1904. 15, 69.)

Über Indolfarbstoffe. Von Martin Freund. (D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 322.)

14. Berg- und Hüttenwesen.

Die magnetische Aufbereitung nach dem System Wetherill.

Von Heinrich Ostwald.

Die Aufbereitung schwach magnetischer Mineralien wurde erst möglich durch die Erfindung Wetherills, durch Anwendung hochkonzentrierter magnetischer Felder. Neben allen Arten Eisensteinen lassen sich damit auch Blende, Kupfererze, Wolframit usw. von anderem Material trennen. Einige der neueren Apparat-Modelle waren auf der Düsseldorf Ausstellung in Betrieb. Die eine Type mit einem Mittelpol und zwei Seitenpolen, welche hauptsächlich zur Trennung von Zinkblende und Spateisenstein dient, verarbeitet stündlich bis zu 1500 kg mit einem Kraftbedarf von 1½ P. S. für mechanische und magnetische Energie. Eine andere Type eines Bandscheiders mit einem stumpfen Pol unter dem Bande und spitzen Polen über dem Bande wird von der New Jersey Zinc Company benutzt, um Franklinit, Rhodanit, Granat, Willemit und Kalkspat zu trennen. Die De Beers-Gruben verarbeiten damit das diamanthaltige Material, welches Magneteisen, Chrom- und Titaneisenstein und Eisenglanz enthält. Der Ringscheider ohne bewegliche Teile verarbeitet nur stark magnetische Materialien, wie Magneteisen-

stein, gerösteten Pyrit, Magnetkies usw. Eine neuere Scheiderkonstruktion ist noch der sogen. Walzenseparator, bei welchem zwischen zwei Magnetpolen eine Walze rotiert. Als Hilfsapparate sind besondere Staubabsichter und Trockenöfen konstruiert worden. Von der Gewerkschaft des Emser Blei- und Silberwerkes werden in 20 Std. 22½ t spateisenhaltige Blende verarbeitet, das Material enthält ursprünglich 24,48 Proz. Zink. Es werden erhalten 52,60 Proz. Zinkblende mit 43,31 Proz. Zink, 43,48 Proz. Spateisenstein mit 2,73 Proz. Zink und 3,92 Proz. Zwischenprodukte mit 13,10 Proz. Zink. Von dem ursprünglichen Zinkgehalte finden sich wieder in der Blende 93,06 Proz., im Spat 4,86 Proz., im Zwischenprodukte 2,08 Proz. Die Aufbereitungskosten betragen 2,30 M für 1 t. Bei der Verarbeitung von Broken Hill-Mischerzen (mit Bleiglanz, Blende, Granat, Quarz) mit 30,14 Proz. Zink werden in 12 Std. 154 t durchgesetzt. Man erhält 61,4 Proz. Zinkblende mit 42,51 Proz. Zink, 20 Proz. Granat mit 11,96 Proz. Zink, 16,6 Proz. Bleiglanz (und Quarz) mit 12,14 Proz. Zink und 2 Proz. Staub mit 24,70 Proz. Zink. Vom Zink werden also gewonnen in der Blende 84,2 Proz., im Granat 7,7 Proz., im Quarz 6,5 Proz., im Staub 1,6 Proz. Quarz und Bleiglanz werden dann durch nasse Aufbereitung weiter geschieden. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1904. 63, 105.) u

Der Eisenabbrand im Flammofen.

Von O. Wedemeyer.

Verf. zeigt an mehreren Beispielen, wie allgemein der Eisenabbrand im Flammofen überschätzt wird. Der Metallverlust wird zu 5—8 Proz. angegeben, während er kaum den vierten Teil beträgt. Beim Gusse eines Walzenständers von 22,5 t brannten 0,21 Proz. Fe, 0,39 Proz. Si, 0,17 Proz. Mn und 0,49 Proz. C, also zusammen 1,26 Proz. Bei einer Walze brannten 0,34 Proz. Si, 0,49 Proz. Mn, 0,5 Proz. C und 0,21 Proz. Fe, also 1,54 Proz. ab. Solche günstigen Ziffern sind jedoch nur zu erhalten, wenn man durch angemessenen Kalksteinzuschlag Sorge trägt, daß das Eisen unter einer genügend starken Schlackendecke der Einwirkung der oxydierenden Gase entzogen wird, und daß man eine passende Schlacken-zusammensetzung bekommt. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 312.) u

Die Sam-Legierung.

Es wird jetzt eine Legierung unter obigem Namen in den Handel gebracht, welche, in Mengen von 0,5 Proz. dem Eisengusse zugesetzt, alle Gußfehler und Blasen beseitigen soll. Bei der Verwendung fand man nur, daß das Metall etwas hitziger wurde und Schaumbildung reichlicher auftrat. Gußfehler wurden aber nicht vermieden. Die Analyse ergab: 2,53 Proz. C, 10,16 Proz. Si, 12,90 Proz. Mn, 5,80 Proz. Al, 0,185 Proz. P, 0,008 Proz. S, 0,275 Proz. Cu, 67,97 Proz. Fe. Die Legierung ist also ein aluminiumhaltiges Silicospiegelmaterial. Der für die Legierung geforderte Preis übersteigt vielfach den Wert der Bestandteile. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 313.) u

Verbesserungen beim Cyanidprozeß.

Von Alfred James.

Die Benutzung der Filterpressen zur Laugerei und Verarbeitung von Schlämmen macht weitere Fortschritte. Solche Anlagen wurden errichtet im letzten Jahre in Nicaragua, Costarica, Neuseeland, Südafrika, Ostasien und Südamerika, an der Spitze steht immer noch Australien. Die Hauptsache dabei ist die Vollständigkeit des Auswaschens, was nach A. Yates' Erfahrung in 3—3¼ Std. erreicht werden kann; in Westaustralien begnügt man sich jedoch mit 98 Proz. Ausbringen und wäscht nur 1—1½ Std. Verf. hat nachgewiesen, daß beim Waschen die Flüssigkeit meist nur durch bestimmte Kanäle im Kuchen läuft, und er will deshalb die Filterplatten ändern. Für die kolorimetrische Bestimmung des Goldes in Cyanidlaugen schlägt Cassel vor, 10 ccm Lauge mit 0,5 g Kaliumbromat zu versetzen, hierzu langsam konzentrierte Schwefelsäure tropfen zu lassen und nach der Zerstörung der Cyanverbindung so lange Zinnchlorürlösung hinzuzusetzen, bis die Lösung farblos wird. Nach ½ Min. tritt der Purpur auf. Es ist noch zweifelhaft, ob nicht Zink und andere Salze die Reaktion stören. Aus den Fällkasten geht der Goldschlamm durch Stahl-Montejus zur Presse, die Pumpen kommen in Wegfall. Zum Einschmelzen des Goldes benutzt man in Australien mit Vorteil kippbare Tiegelöfen; weitere Vorteile verspricht sich Verf. von einer Petroleumheizung in diesen Öfen. In bezug auf die Behandlung der Konzentrate ist zu bemerken, daß, wenn man diese nicht aus den Sanden ausscheidet, in den Sanden Partikeln bleiben, die 30 Tage oder wie die australischen Telluride 90 Tage zur Laugung brauchen würden. Die ganze Masse der Sande in Schlamm zu verwandeln, würde unökonomisch sein, man scheidet daher die größeren Partikelchen durch Vanner, Wilfley-Herde oder Spitzlutten aus, zerkleinert diese zu Schlamm und laugt dann, oder man röstet die Konzentrate in kleinen Herden und laugt ebenfalls. Bei Silbergehalt ist das Rösten nicht angängig, sonst hängt die Wahl der Methode von örtlichen Verhältnissen ab. (Eng. and Mining Journ. 1904. 77, 161.) u

Über Brikettierung von Eisenerzen. Von Alois Weißkopf. (Stahl u. Eisen 1904. 24, 275.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases.

Von F. Haber und H. Schwenke.

Anhang: Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

Von F. Haber.

Durch eine ihnen vorgelegte, den Bedürfnissen der Praxis entnommene Frage suchten die Verf. eine Methode zu finden, die es ermöglichte, mit elektrochemischen Hilfsmitteln die Prüfung eines Glases rasch und sicher in einer Weise vorzunehmen, welche auch für den Nichtchemiker leicht ausführbar ist. Die von ihnen erhaltenen Versuchsergebnisse ließen sie die folgende Vorschrift aufstellen: Das mit kaltem Wasser sorgfältig ausgespülte Glasgefäß wird mit kohlenstoffreiem Leitfähigkeitswasser beschickt und unter Durchleiten von kohlenstofffreier Luft etwa 5 Stunden lang auf 80° erhitzt gehalten. Stündlich ermittelt man die Stromstärken, welche zwischen zwei kleinen blanken Platinelektroden, die in die Flasche gesenkt werden, bei vorübergehender Einschaltung von 10, 20 und 30 V. Spannung auftreten. Diese drei Stromstärken vereinigt man zur Auswertung der spezifischen Leitfähigkeit und entnimmt aus deren Stundenwerten die mittlere Lösungsgeschwindigkeit. Zur Beurteilung der Güte des Gefäßes vergleicht man den gefundenen Wert der mittleren Lösungsgeschwindigkeit mit dem entsprechenden Werte erprobter Flaschen. Da nun das Glas um so besser ist, je weniger es sich im Wasser löst, die Methode aber auf dem Umstande beruht, daß diese Lösung langsam erfolgt, so schien dies im Widerspruche zu stehen mit einer neuen Arbeit von Nernst, die zu dem Ergebnis führt, daß bei endlichen Kräften, die auf molekularen Abstand wirken, stets eine überaus rasche Einstellung des Gleichgewichts zu erwarten ist. In einem Anhang macht deshalb Haber darauf aufmerksam, daß man sich die Lösung des Glases in Wasser so vorstellen müsse, daß sich dieses zunächst in jenem löst, danach aber in der entstehenden festen Lösung mit dem Glase reagiert und so die Umsetzungsprodukte liefert, welche in verschiedenem Betrage in die angrenzende wässrige Lösung hinübertreten. Praktisch dürfte es ja auf dasselbe hinauskommen, ob man sich Wasser als solches im winzigen Betrage im Glase löslich und dann die Reaktion in der Glasoberfläche langsam fortschreitend denkt, oder ob man sich Wasser als im Glas unlöslich vorstellt und die langsame Reaktion an die Grenze selbst verlegt. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 143, 156.) d

Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle.

Von Alfred Coehn und Wilhelm Kettmeil.

Die Arbeit hat zu folgenden Ergebnissen geführt: Die elektrolytische Abscheidung der Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden erfolgt bei Spannungen, die sich um mehrere Zehntel Volt voneinander unterscheiden. Elektrolysiert man eine gemischte Chloridlösung von Erdalkalimetallen unterhalb der für das höher sich entladende Metall geltenden Spannung, so läßt sich eine Trennung dieser Metalle durch Amalgambildung ausführen. Die analytische Genauigkeit dieser Methode wurde an dem eingehender untersuchten Falle Baryum-Strontium festgestellt. Weitere Versuche lehrten die Anwendbarkeit der Elektroanalyse auch auf die Trennungen Baryum-Calcium und Strontium-Calcium. (Ztschr. anorg. Chem. 1904. 38, 198.) d

Zur Kenntnis der elektrolytischen Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze.

Von A. Bültemann.

Piccini¹⁶⁾ hat zum Teil in Gemeinschaft mit Brizzi bereits 1899 nachgewiesen, daß man durch elektrolytische Reduktion von wässrigen Lösungen des fünf- und vierwertigen Vanadiums zu solchen des dreiwertigen gelangen kann, hat aber über die näheren Ausführungsbedingungen dieser Reduktionen nur wenig angegeben. Verf. hat nun gefunden, daß sich die elektrolytische Gewinnung namentlich der Alaune und Alkalidoppeloalate in außerordentlich einfacher und rascher Weise vollenden läßt, und beschreibt die Art, wie er Vanadiumammoniumalaun $[V_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O]$, die Alkalidoppeloalate des dreiwertigen Vanadiums $[V(C_2O_4)_3 \cdot (NH_4)_3 \cdot 3H_2O]$ und $V(C_2O_4)_3 \cdot K_3 \cdot 3H_2O$ und die dreiwertigen Halogenverbindungen des Vanadiums (VCl_3) und (VBr_3) hergestellt hat, indem er sich vorbehält, demnächst weiter über das elektrochemische Verhalten der Vanadiumsalze zu berichten. (Ztschr. Elektrochem. 1904. 10, 141.) d

Leitungen aus Aluminium zur Übertragung elektrischer Energie.

Von G. Dary.

Aluminiumleitungen für hochgespannte Elektrizität breiten sich immer mehr aus. Namentlich in Amerika sind außer einer Reihe minder beträchtlicher die drei größten Anlagen zur Übertragung von Energie mit Aluminiumleitungen versehen, und auch in Italien hat die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft solche verwendet. In England dagegen hat man keine guten Erfahrungen mit solchen Leitungen gemacht, da sie durch die alkalischen Dämpfe der Fabriken angegriffen

¹⁶⁾ Vergl. Chem.-Ztg. Repert. 1896. 20, 53; 1899. 23, 78.

werden. Das Gewicht von 589438 kg, welches 1896 die verwendeten Aluminiumleitungen aufwies, war demgemäß 1902 bis auf 3309927 kg gestiegen. (*L'Electricien 1904. 27, 120.*) *d*

Die Leitfähigkeit des Handelskupfers.

Von L. Addicks.

Die Leitfähigkeit des Kupfers ist umgekehrt proportional dem Arsen- und Antimongehalte, und es entspricht einer Beimischung von 1 Proz. dieser Elemente eine Verringerung der Leitfähigkeit um 5 Proz. Ebenso schädlich ist die Einwirkung von Kupferoxydul. Ein viel geringerer Einfluß kommt der physikalischen Beschaffenheit zu. Das graphisch dargestellte Verhalten des Kupfers bei verschiedenen Temperaturen ließ eine Widerstandszunahme bei Rotglut beobachten, deren Grund Verf. in einer Strukturveränderung des Kupfers fand. (*Österr. Ztschr. Elektrotechn. 1904. 22, 128.*) *d*

Über die Leitfähigkeit

fester Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen.

Von A. Becker.

Wie P. Curie¹⁷⁾ gezeigt hatte, daß flüssige Isolatoren unter der Einwirkung von Radiumstrahlen eine geringe Leitfähigkeit erhalten, stellt Verf. auch eine Leitfähigkeitszunahme für feste Dielektrika fest, die freilich so gering ist, daß ihr Einfluß auf die Isolation durch feste Körper bei elektrischen Messungen in den wenigsten Fällen wesentlich sein wird. Diese Wirkung wird vornehmlich durch den ablenkbaren, schwer absorbierbaren Teil der Radiumstrahlung hervorgebracht. Die Leitung tritt sowohl bei positiver, wie bei negativer Spannung in derselben Größe auf, sie ist den angelegten Spannungen annähernd proportional. Und zwar nimmt die Leitfähigkeit der Isolatorschicht — Verf. benutzte zu seinen Versuchen Schellack, Paraffin und Glimmer — bei Bestrahlung mit Radium nicht sprunghaft zu, sondern steigt allmählich zu dem konstanten Endwert an, ebenso klingt sie nach Entfernen des Radiumpräparates erst allmählich wieder auf ihren ursprünglichen Wert ab. (*Drudes Ann. Phys. 1903. 12, 124.*) *n*

Überblick über die Sammler-Industrie in Nordamerika.

Der Einfluß des alkalischen Sammlers von Jungner-Edison hat sich nicht geltend gemacht. Die Anwendung der Bleisammler hat vielmehr sowohl durch die in Amerika neuerdings eingeführte Pufferbatterie, wie auch durch die Automobile stark zugenommen. Im Jahre 1903 war das Geschäft in Automobilbatterien auf etwa 20 Mill. M zu schätzen. (*Electrical Rev. 1904. 44, 70.*) *d*

Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze. Von Ernst Berl. (*D. chem. Ges. Ber. 1904. 37, 325.*)

Bezugselektroden. Von L. Sauer. (*Ztschr. physik. Chem. 1904. 47, 146.*)

Über die elektrische Reduktion. Von F. Haber und R. Russ. (*Ztschr. physikal. Chem. 1904. 47, 257.*)

Die elektrische Fabrikation des Stahles, Verfahren Gin. Von G. Gin. (*L'Electricien 1904. 27, 113.*)

Telegraphie ohne Draht. System De Forest. Von J. A. Montpelier. (*L'Electricien 1904. 27, 123.*)

Die elektrische Fabrikation der Nitrate. Von A. Nodon. (*L'Electricien 1904. 27, 133.*)

16. Photochemie. Photographie.

Photographische Wirkungen im Dunkeln.

Von J. Blaas.

Nach Versuchen des Verf. wirkt weißes, dem Sonnenlichte ausgesetztes und dann im Dunkeln auf eine Trockenplatte gepreßtes Papier photographisch auf die Platte ein. Beim Entwickeln nach 1- bis 24-stündiger Einwirkung zeigen sich die mit Druckschwärze oder Farbe bedeckten Stellen des weißen Papiers unwirksam. Versuche mit farbigen Gläsern ergaben, daß nur das violette Licht wirksam ist. (*Naturwiss. Wochenschrift 27. Dezember 1903.*)

Ref. kann die Versuche bestätigen, muß aber bemerken, daß auch Druckschwärze bzw. die in dieser enthaltenen Harze und Terpene auf die photographische Platte einwirken, so daß statt eines negativen Bildes, wie es von Blaas erhalten wurde, auch ein positives Bild entstehen kann. Letzterer Fall tritt namentlich dann auf, wenn der Druck nicht zu alt ist; bei ganz frischem Drucke braucht die Trockenplatte nicht einmal in Berührung mit dem Drucke zu kommen, sondern kann 1 mm Abstand haben. Diese Erscheinung ist vielleicht eine katatypische, hervorgerufen durch Wasserstoffsuperoxyd. *f*

Versuch einer Messung der photographischen Aktivität bei gewissen Mineralien.

Von G. Bardet.

Auf Lumière'sche Violettplatten, die in doppelte Lagen schwarzen Papiers gewickelt sind, wird ein Kupferdiaphragma mit einem Loch von 1 cm Durchmesser gelegt, jenseits dessen das zu prüfende Mineral, am besten gepulvert, weil die Wirkung nicht von der Masse, sondern von der Oberfläche abhängt. Nach stets gleich langer Exposition und stets gleicher Entwicklung der Platten werden die darauf entstandenen Flecke in ihrer Dichtigkeit mit Hilfe einer dem gewöhnlichen Decoud unschen

¹⁷⁾ *Compt. rend. 1902. 134, 420.*

Photometer analogen Vorrichtung gemessen. Die bisherigen Bestimmungen des Verf. lassen die Radioaktivität abhängig vom Urangehalt erscheinen. Eine Ausnahme machte nur ein Äschynit, der ziemlich stark aktiv war; aber das betreffende Muster war noch nicht analysiert und dürfte sich vielleicht als Euxenit herausstellen; ein anderes uranfrees Muster von Äschynit war inaktiv. (*Les nouv. remèdes 1904. 20, 109.*) *sp*

Haltbarkeit des Natriumsulfites.

Von Rud. Namias.

Verf. hat gefunden, daß kristallisiertes Natriumsulfit nur 30 bis höchstens 90 Proz. an reinem Sulfit enthält; der Rest ist zu Natriumsulfat oxydiert; das wasserfreie Salz ist erheblich unreiner (55 Proz. statt 100 Proz.). Verdünnte Lösungen oxydieren viel rascher als konzentrierte, welche relativ haltbar sind. (*Bull. de la Soc. suisse de Phot. 1903, 513.*) *f*

Über die Veränderung des wasserfreien Natriumsulfites an der Luft.

Von A. und E. Lumière und A. Seyewetz.

Das Natriumsulfit wird bekanntlich gewöhnlich dazu verwendet, um die Oxydation von Entwicklerlösungen an der Luft dank seiner Eigenschaft, sich leicht in Sulfat umzusetzen, zu verhindern. Ganz neuerdings (*s. vorstehend*) hat nun Namias ausgeführt, daß Proben von wasserfreiem und kristallisiertem Natriumsulfit des Handels einen wechselnden Wert an reinem Sulfit besäßen, und daß die Veränderung an der Luft viel rascher bei dem wasserfreien Salze als bei dem kristallisierten vor sich gehe. Die Verf. haben eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um diese Verhältnisse klarzustellen. Aus diesen Versuchen lassen sich folgende praktische Schlüsse ziehen: 1. Wasserfreies Natriumsulfit erleidet selbst in dünner Schicht an der Luft bei gewöhnlicher oder bei hoher Temperatur keine nennenswerte Veränderung, außer wenn es sich in einer sehr feuchten Atmosphäre befindet. 2. Lösungen des wasserfreien Natriumsulfites von schwachem Gehalte oxydieren sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch an der Luft. In Lösungen verschiedener Konzentrationen ist das Verhältnis zwischen der Menge des nach Verlauf der gleichen Zeit oxydierten Sulfites und der Gesamtmenge des gelösten Sulfites um so kleiner, je konzentrierter die Lösung ist. 3. Die konzentrierten Lösungen von einem Gehalte von 20 Proz. an sind sehr wenig oxydierbar, selbst wenn sie in einer entkorkten Flasche aufbewahrt werden und der Luft eine sehr große Berührungsfläche darbieten. Es ist also von Vorteil, wenn man das Sulfit in Lösung aufbewahren will, konzentrierte Lösungen anzuwenden. 4. Bei ihrer Siedetemperatur oxydieren sich die Lösungen von wasserfreiem Natriumsulfit um so rascher, je verdünnter sie sind. Von dem Gehalte von 20 Proz. ab kann man diese Lösungen an der Luft im Sieden erhalten, ohne daß sie sich merklich verändern. (*Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1904. 7, 111.*) *7*

Zur Oxydation des Natriumthiosulfates.

Von E. Sedlaczek.

Nach Versuchen des Verf. wird Natriumthiosulfat durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nicht vollständig bis zum Natriumsulfat, sondern in der Hauptsache nur zu Polythionsäuren oxydiert; es werden nur etwa 63 Proz. des zur vollständigen Oxydation nötigen Sauerstoffs verbraucht. In saurer Lösung wird bis zum Natriumsulfat oxydiert; die quantitative Bestimmung ergab, daß auch ein Teil des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds bei Gegenwart von Säure oxydierend wirkt nach der Formel: $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O + H_2O$. (*Phot. Korr. 1904. 41, 55.*) *f*

Unterscheidung der getrennten Tonung von Tonungen mit dem gemischten Ton- und Fixierbade.

Von Alex. Lainer.

Wird ein Streifen der Kopie über einer Flamme bis zur Farbenänderung erhitzt, und entsteht dann eine Rosafärbung, so ist die betreffende Kopie im getrennten Bade getont worden; ist die Farbenänderung der erwärmten Stelle eine gelbliche oder bräunliche, so war die Kopie im gemischten Tonfixierbade getont worden. (*Phot. Mittel. 1904. 41, 73.*)

Ref. kann die Richtigkeit dieser Angaben bestätigen. *f*

Weiche Bromsilberdrucke und Laternbilder.

Von J. Sterry.

Um von harten Negativen weiche Kopien auf Bromsilberpapier herzustellen, wird nach der Methode des Verf. die richtig exponierte Kopie nach dem Kopieren 2 Min. lang in eine Lösung von Kaliumbichromat (1:1000) getaucht, dann durch eine Schale mit reinem Wasser gezogen, um die Bichromatlösung von der Oberfläche zu entfernen, und hierauf schnell in den Entwickler gebracht, bis das gewünschte Resultat in den Schatten erreicht ist; der Entwickler soll nur den halben bis vierten Teil der sonst gebräuchlichen Menge der entwickelnden Substanz enthalten. Bei Laternbildern soll man eine 1-proz. Lösung von Bichromat nur eine Minute lang einwirken lassen. (*Photography 30. Jan. 1904.*)

Ref. hat die Angaben nachgeprüft und nicht bessere Resultate erhalten als mit weich arbeitenden, verdünnten Entwicklern, z. B. Edinol 1:30. *f*

Lichtausstrahlung im dunklen Raume. Von A. Greve. Diese interessante Arbeit läßt sich in kurzem Referate nicht wiedergeben. (*Apollo 1904. 10, 51.*)